OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	金属錯体による高分子の難燃化および機能に関する研究
Author(s)	黒瀬, 彰男
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/976
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

金属錯体による高分子の難燃化および機能に関する研究

黒　瀬　彰　男

目次

緒論 ----------1

第一編　金属錯体を分散した高分子系の難燃性

第１章　各種金属錯体を含むポリ(-ビニルアルコール)フィルムの燃焼性 ----------3

1・1 緒言 ----------3

1・2 実験 ----------3

1・3 結果と考察 ----------6

1・3・1 アンミン錯体存在下でのPVAの燃焼挙動 ----------6

1・3・2 キレート化合物存在下でのPVAの燃焼挙動 ----------7

1・3・3 中心金属を変えた錯体の存在下でのPVAの燃焼挙動 ----------8

1・4 第１章のまとめ ----------9

第２章　金属ーエチレンジアミン錯体を分散した実用プラスチックフィルムの燃焼性 ----------11

2・1 緒言 ----------11

2・2 実験 ----------11

2・3 結果と考察 ----------12

2・3・1 金属ーen錯体を含むPVAフィルムの限界酸素指数(LOI) ----------12

2・3・2 金属ーen錯体を含むPVCフィルムの限界酸素指数 ----------13

2・3・3 金属ーen錯体を含むPVCフィルムのTG曲線 ----------14

2・3・4 金属ーen錯体を含むPUEフィルムの限界酸素指数(LOI) ----------15

2・4 第２章のまとめ ----------16

第３章　金属ーエチレンジアミン錯体を分散したポリビニルアルコールおよびポリ塩化ビニルで処理した綿布の難燃性 ----------18

3・1 緒言 ----------18

3・2 実験 ----------18

3・3 結果と考察 ----------19

3・3・1 金属ーen錯体を分散したPVAで処理した綿布の燃焼試験 ----------19
3・3・2 金属ーen錯体を分散したPVCで処理した綿布の燃焼試験 ----------22
3・4 第３章のまとめ ----------22

第二編 難燃性高分子金属錯体系の設計
第４章 金属ーポリ(-ビニルアルコール)錯体フィルムの燃焼性 ----------24
4・1 緒言 ----------24
4・2 実験 ----------24
4・3 結果と考察 ----------25
4・3・1 金属ーPVA錯体フィルムの限界酸素指数(LOI) ----------25
4・3・2 Fe(III)-PVA錯体フィルムのTG曲線 ----------26
4・4 第４章のまとめ ----------27

第５章 銅(II)-ポリビニルアルコールフィルムの熱分解ガスの発生挙動 --------28
5・1 緒言 ----------28
5・2 実験 ----------28
5・3 結果と考察 ----------29
5・3・1 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分解ガスの発生挙動 ----------29
5・3・2 発生ガス量と分解温度の関係 ----------29
5・4 第５章のまとめ ----------33

第６章 部分リン酸化ポリビニルアルコール銅(II)錯体の生成と性質 ----------35
6・1 緒言 ----------35
6・2 実験 ----------35
6・2・1 試料 ----------35
6・2・2 部分リン酸化ポリ(-ビニルアルコール)(phos.PVA)の合成 ----------36
6・2・3 Cu(II)-phos.PVA錯体の生成 ----------36
6・3 結果と考察 ----------37
6・3・1 Cu(II)-phos.PVA錯体の生成と構造 ----------37

6・3・2 Cu(II)-phos.PVA錯体の生成に及ぼすリン酸化率の影響 ----------42
6・4 第６章のまとめ ----------44

第７章 部分リン酸化ポリ(-ビニルアルコール)銅(II)錯体の生成定数と熱力学的
パラメーター ----------45
7・1 緒言 ----------45
7・2 実験 ----------45
7・3 結果と考察 ----------47
7・3・1 Cu(II)-phos.PVA錯体の生成定数 ----------47
7・3・2 Cu(II)-phos.PVA錯体の全安定度定数におよぼすイオン強度の影響 ----49
7・3・3 Cu(II)-phos.PVA錯体の熱力学的パラメーター ----------50
7・4 第７章のまとめ ----------51

第８章 部分リン酸化ポリビニルアルコール-Ni(II)錯体の難燃性 ----------52
8・1 緒言 ----------52
8・2 実験 ----------52
8・3 結果と考察 ----------53
8・3・1 金属ーphos.PVA錯体フィルムの熱重量分析 ----------54
8・3・2 Ni(II)-phos.PVA錯体フィルムの示差熱分析 ----------56
8・3・3 Ni(II)-phos.PVA錯体フィルムの熱分解活性化エネルギー ----------57
8・3・4 金属ーphos.PVA錯体で処理した綿布の燃焼試験 ----------61
8・4 第８章のまとめ ----------61

第９章 金属フタロシアニンホルムアルデヒド縮合樹脂の熱安定性 ----------63
9・1 緒言 ----------63
9・2 実験 ----------63
9・3 結果と考察 ----------64
9・4 第９章のまとめ ----------70
総括 ----------72

緒　　論

近年、不特定多数の人が集まる劇場・地下街・ビル等では、カーテン・　どん帳・カーペットなどのインテリア製品の防炎・難燃性能を有するものの使用が義務づけられている。また、米国・ヨーロッパなどでは、子供衣料製品の難燃規制が強くうちだされている。その他、建材・自動車内装材・電気部品・船舶・航空機・住空間など全ての材料の不燃化・難燃化が重要な問題となっている。このような社会的要請により、高分子物質の難燃化の問題が大きく取り上げられている。これらの、傾向は、建築物の多様化、輸送機関の大型化が考えられる現在、ますます重要な問題となっている。一般に難燃剤として、現在使用されている元素は、周期律表のＶ族であるN,P,As,Sb,Biなどの固相制御を中心としたものと、Br,Clなどの気相制御を中心としたハロゲンである。その中でも、固相制御による難燃抑制を主眼とする無機および有機リン化合物は、セルロースから各種合成高分子に至る広い範囲で研究されている。一方、リン酸化PVAが難燃性ポリマーであることが以前報告されている。筆者らは、リン酸基を高濃度で導入した高リン酸化ポリビニルアルコールの合成に成功し、その、Cu(II)錯体の生成定数、熱力学的パラメーター等について詳細な検討を行なった。また、Cu(II),Fe(III)などの金属錯体の中には、移動しやすい水素を含む化合物と、酸素存在下で脱水素する性質のあるものが多い。このような反応が高分子材料の燃焼時に激しく起これば、炭化促進触媒として働き高分子材料は燃え難くなると考えられる。実用高分子材料の難燃剤の開発は、非常に広範囲な化合物について試みられている。しかし、金属錯体による難燃剤アプローチの例は少ない。そこで、本研究は、第一編において、金属錯体を分散した高分子系の難燃性について第１章，第２章，第３章で検討した。さらに、難燃性高分子金属錯体系の設計について後半の６つの章で検討した。第１章では、各種の金属錯体を合成し、ポリビニルアルコール(PVA)に混合分散させたフィルムを作製した。これらのフィルムの燃焼性について限界酸素指数(LOI)方により検討した。第２章では、金属ーエチレンジアミン(en)錯体を分散したPVA,ポリ塩化ビニル(PVC),およびポリウレタンエラストマー(PUE)フィルムの燃焼性について実験した。第３章では、第２章で、非常に良好な難燃性を示したZnとFeのエチレンジアミン錯体を分散したPVAとPVC系で処理した綿布の燃焼性について検討した。第４章においては、金属ーPVA錯体フィルムのLOI値と、熱重量測定(TG)をおこなった。熱分解反応時における金属錯体の酸化触媒の可能性に

ついて検討した。第５章では、銅(II)-PVAフィルムの熱分解ガスの発生について研究し、ガス発生に及ぼす金属錯体の影響について考察した。第６章と第７章では、難燃性ポリマーとして有効であると考えられる高リン酸化PVAの錯生成について、熱力学的パラメーター等の詳細な検討をした。第８章では、Ni(II)-高リン酸化PVA錯体の難燃性について、TG,DTA(示差熱分析)を使用し検討した。さらに、綿布の実用難燃加工剤としての可能性についても検討した。第９章では、金属フタロシアニンtetramethylolamide誘導体からの、新しいタイプの尿素ーホルムアルデヒド縮合樹脂の合成と熱安定性について検討を行なった。

本論文は、以下の論文をまとめたものである。

金属錯体による高分子の難燃化および機能に関する研究

１．部分リン酸化ポリビニルアルコール－銅(II)錯体の生成と性質

黒瀬彰男，杉山勝雪，白井汪芳，林　貞男，北条舒正

高分子論文集，37，657(1980)

２．部分リン酸化ポリビニルアルコール－Ni(II)錯体の難燃性

黒瀬彰男，白井汪芳，清水　滉，北条舒正

高分子論文集，41，267(1984)

３．Thermal Stabilities of Ni(II)-Partially Phosphorylated Polyvinyl Alcohol Complexes.

A.Kurose,H.Shirai,F.Shimizu and N.Hojo

Textile Res.J.,54,277(1984)

４．Flame Retardation of Fe(III)-Poly(vinyl Alcohol) Films.

A.Kurose,K.Miyagawa,M.Otsuki,E.Masuda, H.Shirai,F.Shimizu and N.Hojo

Textile Res.J.,55,258(1985)

５．Flame Retardation of Poly(vinyl Alcohol) and Poly(vinyl Chloride) Films Containing Dispersed Metal-Ethylenediamine Complexes.

A.Kurose,K.Miyagawa,M.Otsuki,E.Masuda,H.Shirai,F.Shimizu and N.Hojo

Textile Res.J.,55,377(1985)

６．銅(II)-ポリ(ビニルアルコール)フィルムの熱分解

黒瀬彰男，中条芳樹，増田悦子，白井汪芳，北条舒正

繊学誌，41，T-260(1985)

7．Flammability Test of Poly(vinyl Alcohol) Containing Dispersed Metal-Ethylene-diamine Complexes.

A.Kurose,H.Shirai and N.Hojo

Textile Res.J.,56,218(1986)

8．金属ーエチレンジアミン錯体を分散したポリ塩化ビニルで処理した綿布の燃焼試験

黒瀬彰男,大木幸介,白井汪芳,北条舒正

繊学誌,42,T-313(1986)

9．Functional Metallomacrocycles and Their Polymers.XXII.

Thermally Stable Metallophthalocyanine Formaldehyde Condensation Resins.

H.Itoh,E.Masuda,T.Koyama,K.Hanabusa,H.Shirai,A.Kurose and K.Takemoto

J.Polym.Sci.,Part A:Polym.Chem.,27,2531(1989)

副論文は以下のとうりである。

生体高分子の金属錯体に関する研究

1．Cu(II)-家蚕絹セリシン(Bombyx mori) 錯体の生成

高橋重造,白井汪芳,黒瀬彰男,清水　滉,北条舒正

高分子論文集,39,745(1982)

2．Formation of Complexes of Deoxyribonucleic Acide(DNA) with Copper(II) and Other Bivalent Metal Ions.

H.Shirai,Y.Itoh,A.Kurose,K.Hanabusa,K.Abe and N.Hojo

Polym.J.,16,207(1984)

３．分子内β構造を含むフィブロインと銅(II)イオンの錯体生成

仲村安善,黒瀬彰男,清水　滉,白井汪芳,北条舒正

繊学誌,41,T-353(1985)

４．ウラシル及びウラシル誘導体ー銅(II)アミン混合配位子錯体の合成と機能

白井汪芳,黒瀬彰男,中島正人,増田悦子,北条舒正

高分子論文集,45,727(1988)

混合金属・混合原子価錯体に関する研究

１．銅(II)および鉄(III)-ポリビニルアルコール混合錯体の生成と過酸化水素の分解作用

白井汪芳,仁尾　豊,黒瀬彰男,林　貞男,北条舒正

日化誌,1,117(1978)

２．フェロセンを結合したポリ(ビニルアミン)-銅(II)混合金属錯体の合成

黒瀬彰男,楠　幹夫,英　謙二,増田悦子,白井汪芳,北条舒正

高分子論文集,43,15(1986)

３．Synthesis of a binuclear copper Schiffs base complex covalently bonud to poly(vinylamine).

T.Koyama,A.Kurose,E.Masuda,K.Hanabusa,H.Shirai,T.Hayakawa and N.Hojo

Makromol.Chem.,187,763(1986)

4．Multinuclear macromolecule metal complexes

2·Preparation and characterization of Prussian blue and its analogs bonded to poly(vinylamine hydrochloride).

T.Koyama,R.Hayashi,T.Yamane,E.Masuda,A.Kurose,K.Hanabusa,H.Shirai, T.Hayakawa and N.Hojo

Colloid & Polymer Sci.,265,786(1987)

5．Multinuclear Macromolecular Metal Complexes III.

Preparation and Properties of Poly(vinylamine)copper(II) Complex Coordinately Bonded with Hexacyanoferrate(II).

T.Koyama,A.Kurose,K.Hanabusa,E.Masuda,H.Shirai,T.Hayakawa and N.Hojo

Polym.J.,20,207(1988)

6．Multinuclear macromolecular metal complexes:4.

Modified electrode by mixed valence complex of Prussian Blue attached with polycation and its electrochromic behaviour.

T.Koyama,R.Hayashi,E.Masuda,A.Kurose,K.Hanabusa,H.Shirai,T.Hayakawa and N.Hojo

Polymer Communications,29,38(1988)

その他の論文

1．Synthesis and Estimation of Poly [γ-(4-alkoxyphenyl)benzyl-L-glutamate] s.

K.Hanabusa,O.Tanaka,T.Koyama,A.Kurose,H.Shirai,T.Hayakawa and N.Hojo

Polym.J.,20,861(1988)

2．Synthesis and Properties of Thermotropic Liquid-Crystalline Polymers Containing Transition Metals.

K.Hanabusa,J.Higashi,T.Koyama,H.Shirai,N.Hojo and A.Kurose

Makromol.Chem.,190,1(1989)

3．γ-ベンジル-L-グルタメート-N-カルボン酸無水物の重合に及ぼす磁場の影響

英　謙二,鴨川由美，黒瀬彰男,白井汪芳,近藤慶之

高分子論文集,46,269(1989)

4．Synthesis of Poly(amino Acid)s on Molecular Assemblies Formed by Functional Active Esters of Amino Acids.

K.Hanabusa,T.Tsutsumi,A.Kurose,H.Shirai,T.Hayakawa and N.Hojo

J.Polym.Sci.,Polym.Chem.,27,1665(1989)

5．Synthesis and properties of poly(L-glutamic acid)s containing covalently bound 4-hydroxyphenylporphyrin moieties.

K.Hanabusa,S.Sogabe,T.Koyama,H.Shirai,T.Hayakawa,N.Hojo and A.Kurose

Makromol.Chem.,(1989) in press

6．Synthesis of L-lysine and L-glutamic Acid Derivatives with Long Alkyl Chains and Polycondensation of Langmuir-Blodgett Films.

K.Hanabusa,J.Yamasaki,T.Koyama,H.Shirai,T.Hayakawa and A.Kurose

J.Macromol.Sci.A, in press

7．Synthesis of Substituted Phenyl Esters of Amino Acids and Polycondensation in Langmuir-Blodgett (LB) Films.

K.Hanabusa,T.Oumi,T.Koyama,H.Shirai,T.Hayakawa and A.Kurose

J.Macromol.Sci.A, in press

8. Synthesis and properties of poly(peptide)-wrapped unsubstituted metallophthalocyanines by polycondensation of micellar or reversed micellar aggregates.

K.Hanabusa,X.Ye,T.Koyama,A.Kurose,H.Shirai and T.Hayakawa

Makromol.Chem., (1989) in press

9. Synthesis of Poly(dipeptide)s on Surface of Functional Micelle and Reversed Micelle.

K.Hanabusa,X.Yu,A.Kurose,H.Shirai,T.Hayakawa and N.Hojo

J.Polym.Sci.,Polym.Chem.,(1989) in press

第一編

金属錯体を分散した高分子系の難燃性

第１章　各種金属錯体を含むポリ（－ビニルアルコール）フィルムの燃焼性

１・１　緒　　言

実用高分子材料の難燃化については、非常に広範囲な化合物について試みられている。しかし、金属錯体を難燃化剤に用いた例は、あまり知られていない。[1),2)]金属錯体は、酸素存在下で移動しやすい水素を引き抜いて酸化生成物を与えることが知られている。[3)]もし、燃焼反応に際し、このような水素引き抜きが起こると、炭化促進触媒として作用し、難燃性を向上させると考えられる。本研究では、比較的容易に合成できる簡単な錯体を用いて、ポリ（－ビニルアルコール）（ＰＶＡ）フィルムの燃焼性に対する効果を、燃焼時の酸素要求量を示す限界酸素指数（ＬＯＩ）値から現象論的に検討した。

１・２　実　　験

１・２・１　試料

ポリ（－ビニルアルコール）（ＰＶＡ）は、日本合成化学（株）製GL-05を使用した。その他の試薬は、市販特級品を、そのまま使用した。また、金属錯体の合成は、Table 1.1の文献の方法により合成した。

Table 1.1 A variety of metal complexes.

Complexes	Solubility[f]	References
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	○	1)
$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	○	2)
$[Co(NH_3)_6](CH_3COO)_3$	○	3)
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3$	△	4)
$[Co(NH_3)_5(H_2O)](NO_3)_3$	○	5)
$[Co(NH_3)_5(ONO_2)](NO_3)_2$	△	6)
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl$	○	7)
$[Ni(NH_3)_6]Cl$	△	8)
$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$	△	9)
$[Ni(NO_2)_2(NH_3)_4]$	○	10)
$[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$	△	11)
$[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$	△	11)
$[Co(en)_3]Cl_3$[a]	○	12)
$[Co(dien)_2]Cl_3$[b]	○	13)
$[Co(trien)Cl_2]Cl$[c]	○	14)
[Co-tapc][d]	×	15)
$[Mg(acac)_2]$[e]	□	16)
$[Al(acac)_3]$	□	17)
$[Ca(acac)_2(H_2O)_2]$	□	17)
$[Mn(acac)_2]$	□	18)
$[Fe(acac)_3]$	□	19)
$[Co(acac)_2(H_2O)_2]$	□	20)
$[Co(acac)_3]$	□	20)
$[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$	□	20)
$[Cu(acac)_2]$	□	21)
$[Zn(acac)_2(H_2O)]$	□	22)

f) ○:soluble in H_2O △:soluble in 9%NH_4OH ×:soluble in 0.1N-KOHaq. □:soluble in CH_3OH

a)en:ethylenediamine,b)dien:diethylenetriamine,c)trien:triethylenetetramine, d)2,9,16,23-tetracarboxyphthalocyanine,e)acac:acetylacetonato

1) Inorg.Synth.vol.11,p216(1946),2) Jorgensen,S.M.et.al.,Z.Anorg.Chem.,17,461 (1898),3) Shinjikenkoza,4) ibid with 2),17,461(1898),5) Shinjikenkoza, 6) A.Benrath et.al.,Z.Anorg.Chem.,177,289(1929),7) Hynes W.A.,J.Am.Chem.Soc., 60,3250(1938),8) Sorensen.S.P.L.Z.Anorg.Chem.,5,363(1894),9) Shinjikenkoza, 10) Palmer.D.W.,Experimental Inorganic Chemistry Cambridge Univ. Press(1954) p 559,11) Horn,D.W.,J.Am.Chem.,39,216(1908),12) Inorg.Synth.,vol.11,p221(1946) 13) Yoshikawa,Y. et.al.,Bull.Chem.Soc.Jpn.,45,179(1972),14) Basolo,F.,J.Am.Chem. Soc.,70,2634(1948),15) Parry H.L.U.S.P.3,301,810(1967),16) Boston,D.R., Inorg. Chem.,11,1578(1972),17) Inorg.Synth..vol.II,p25,18) Inorg.Synth.,vol.VII p183, 440(1958),19) Charles,R.G.J.Phys.Chem.,62,440(1958),20) Inorg.Synth.,vol.VII, p183,21) Charles,R.G. et.al.,J.Phys.Chem.,62,440(1958),22) Inorg. Synth.,vol. X,p74

１・２・２　金属錯体を含むＰＶＡフィルムの作製

１・２・1のＰＶＡ70gを水に溶解させて10%のＰＶＡ水溶液を調製した。この溶液約10mlを採取してキャスティング法にて、ブランクのフィルムとした。ブランクの重量に対して、0.1---10%の割合の金属錯体を適当な溶媒にとかし、10%ＰＶＡ水溶液10mlと均一に混合し、キャスティング法にて一枚のフィルムとした。なお、実際は誤差をできるだけ少なくする目的から、フィルムは５倍量を一度に調製し５枚のフィルムとした。

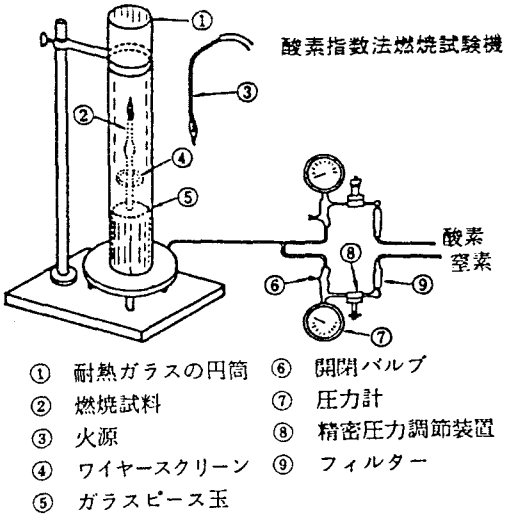
１・２・３　燃焼試験

１・２・2で作製したフィルムを、五酸化リン入りのデシケーターで一週間以上減圧乾燥することによって、フィルムに含まれる水分をできるだけ除いた。水分を除いたフィルムは、酸素指数法(ASTM-D-2863-70)によって限界酸素指数（ＬＯＩ）値を、島津製作所（株）製TGA-30Mにて測定した。

次式で酸素指数を算出した。試験は、３回行ない、その平均で表した。

$$\text{酸素指数(L.O.I)} = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100$$

$$[O_2] + [N_2] = 11.4\ \text{l/分}$$



１・３　結果　と　考察

１・３・１　アンミン錯体存在下でのＰＶＡの燃焼挙動

Table 1.2 LOI values of PVA films containing dispersed metal complexes.

Complexes	LOI(%)	LOI(%)[a]	Notes
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	20.0	0	little white fuming
$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	20.5	+0.5	difficult inflammability
$[Co(NH_3)_6](CH_3COO)_3$	21.5	+1.5[b]	
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3$	20.0	0	difficult inflammability
$[Co(NH_3)_5(H_2O)](NO_3)_3$	21.0	+1.0	
$[Co(NH_3)_5(ONO_2)](NO_3)_2$	18.0	-2.0[b]	inflammability
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl$	21.0	+1.0	difficult inflammability
$[Ni(NH_3)_6]Cl$	19.0	-1.0[b]	
$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$	19.0	-1.0[b]	
$[Ni(NO_2)_2(NH_3)_4]$	20.0	0	
$[Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$	20.5	+0.5	
$[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$	21.5	+1.5	difficult inflammability

a) $(LOI)_{complex}-(LOI)_{PVA}$

b) complexes were solved in about 9%NH_4OH solution

2Wt.%の各金属錯体を含むＰＶＡフィルムのＬＯＩ値をTable 1.2に示した。ＬＯＩ値は、これらの錯体を含む場合18%---21.5%の範囲内の値を示した。Tableより、六配位八面体構造のCo(III)錯体を含むものでは、配位子によって、あるいは外圏のアニオンの種類によってＬＯＩ値は、多少異なる。しかし、相対的にブランクとの差は小さく、これらの金属アンミン錯体を混合しても難燃効果は現われなかった。これは、配合率が低いことも原因しているものと思われる。金属の種類では、Zn(II)錯体が最も良く、Ni(II)錯体が悪い値を示している。

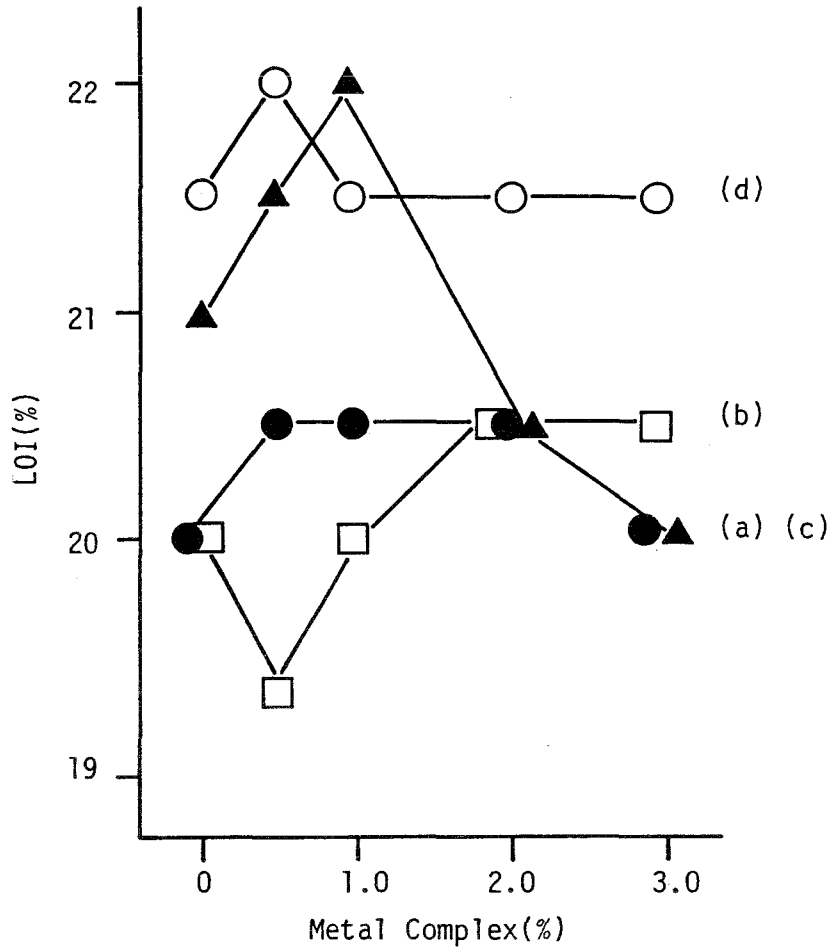


Figure 1.1 Relation between LOI values of PVA films containing dispersed metal complexes and content of metal complexes.

(a) $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (b) $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ (c) $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$

(d) $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$

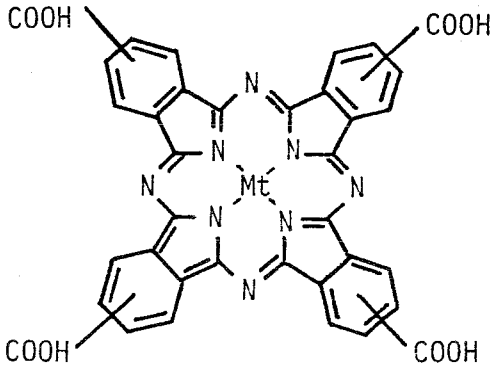
１・３・２　キレート化合物存在下でのＰＶＡの燃焼挙動

Table 1.3は、ＰＶＡにドナー原子がＮである各種のＣｏ錯体を、2Wt.%混合した場合、錯体のキレート環の数がＬＯＩ値にどのように影響するかを調べたものである。Tableより、キレート環を有する錯体を用いた方が高いＬＯＩ値を示し、キレート環の数が増すとＬＯＩ値が増大する傾向も見られる。

Table 1.3 The relationship between the number of chelate rings and their LOI values.

Complexes	Number of Chlate rings	LOI(%)	LOI(%)	Notes
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	0	20.0	0	little white fuming
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_3$	0	21.0	+1	difficult inflammability
$[Co(en)_3]Cl_3$	1	21.0	+1	white fuming
$[Co(dien)_2]Cl_3$	2	22.0	+2	white fuming
$[Co(trien)Cl_2]Cl$	3	22.0	+2	
Co(II)-taPc[a)]	4	24.0	+4	

a)



2,9,16,23-tetracarboxyphthalocyanine

１・３・３　中心金属を変えた錯体存在下でのＰＶＡの燃焼挙動

金属アンミン錯体を用いた場合、ＬＯＩ値は金属による影響を最も受けやすく、配位子ではキレート環を有するものが有効だと予想されたので、各種の金属錯体シリーズを合成して、2Wt-%の錯体を含むＰＶＡの、ＬＯＩ値におよぼす主として中心金属の影響を調べ、結果をFig.1.2に示した。ＬＯＩ値の増加が見られる金属は、いずれの配位子でも第一遷移系列ではＦｅ，Ｃｏなど比較的酸化還元電位の高い金属およびＺｎであることが見出された。錯体の安定度、金属の電気陰性度、イオン化ポテンシャル等と、ＬＯＩ値との関係は必ずしも明確には現われず、各金属によって熱分解反応に与える効果は異なるものと予想される。また、このFig.1.2からも配位子は(en),-Pc,(acac)のように、キレート環を含む配位子の有効なことが認められた。

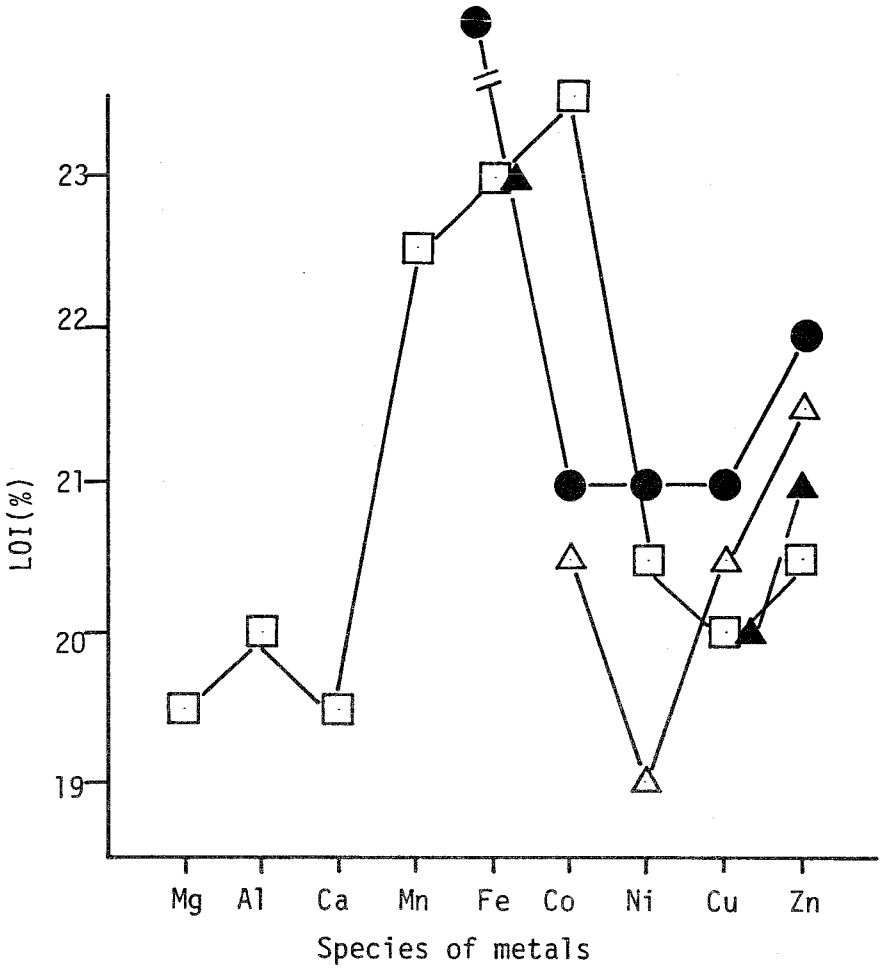


Figure 1.2 Relation between LOI values of PVA films containing dispersed metal complexes and their species of metals.

△: $[M(NH_3)_n](NO_3)_n$, ▲: $[M(en)_3]SO_4$

●: $[M(en)_3]Cl_2$, □: $[M(acac)_n]$,

１・４　第１章のまとめ

比較的容易に合成できる錯体を用いて、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）フィルムの燃焼性に対する効果を、限界酸素指数（ＬＯＩ）値により検討を行なった。その結果、金属アンミン錯体を用いた場合、ＬＯＩ値は金属の種類による影響を最も受けやすく、配位子ではキレート環を有するものが有効であることがわかった。また、中心金属は、Ｆｅ，Ｚｎが有効であり、Ｆｅ，Ｚｎのエチレンジアミン（ｅｎ）錯体を含むＰＶＡフィルムのＬＯＩ値の増加が見られた。

文　　献

1) V.P.Litvinov,Khim.Geterotsikl.Soeclin.1975,408.

2) D.Frank:Angew.Makromol.Chem.40-41,445(1974).

3) 白井汪芳、「高分子錯体触媒」(高分子錯体研究会編),学会出版センター,P65-96 (1983).

第２章　金属－エチレンジアミン錯体を分散した実用プラスチックフィルムの難燃性

２・１　緒　　言

Cu(II),Fe(III)などの金属錯体の中には、移動しやすい水素を含む化合物と、酸素存在下で脱水素する性質のあるものが多い。このような反応が高分子材料の燃焼時に激しく起これば、炭化がおこり高分子材料は燃え難くなる。これらの金属錯体を含む高分子材料の燃焼性を検討することは、実用的に興味深いものである。高分子の難燃剤として広範囲な化合物について研究が行なわれているが、このような観点からの検討は、ほとんどみられない。本章では、比較的安価な錯体で、これらの条件を満たす例として、第一章でＰＶＡフィルムのＬＯＩ値の向上に効果のみられたエチレンジアミン（ｅｎ）の各種の金属錯体を用いて、これらを含むポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）および、ポリウレタンエラストマー（ＰＵＥ）の実用高分子フィルムの燃焼性について検討した。

２・２　実　　験

２・２・１　試料

ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）は、日本合成化学（株）製GL-05を濃厚溶液として、純水で透析精製して使用した。また、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）は、和光純薬（株）製の市販品Pn=1,100を、ポリウレタンエラストマー（ＰＵＥ）は日本エラストラン（株）製パラプレン２２を用いた。

２・２・２　金属－エチレンジアミン（ｅｎ）錯体を分散したポリマーフィルムの作製

ＰＶＡは、その10%水溶液に0.1---10.0(Wt.%)になるように、金属－ｅｎ錯体水溶液を混合し、キャスティング法にて30° Cでフィルムとした。ＰＶＣおよびＰＵＥは、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）溶液中で金属－ｅｎ錯体と均一に混合して、同様なフィルムとした。ポリマーフィルム中に含まれる溶媒は、デシケーター中で一週間以上減圧乾燥することにより、できるだけ除いた。

２・２・３　ポリマーフィルムの酸素指数法による燃焼試験

2・2・2で作製したフィルムを使用し、酸素指数法(ASTM-D-2863-70)によって、限界酸素指数を測定した。装置は、東洋理化工業（株）製ON1型を使用した。

２・２・４　ポリマーフィルムの熱重量分析

2・2・2で作製したフィルムを、約5mg切り取って理学電機（株）製ThermoflexTGにて、空気中10° C/minの昇温速度で熱重量分析を行なった。

２・３　結果　と　考察

２・３・１　金属－ｅｎ錯体を含むＰＶＡフィルムの限界酸素指数（ＬＯＩ）

Fig. 2.1は、金属－ｅｎ錯体を含んだＰＶＡフィルムの、ＬＯＩ値と金属－ｅｎ錯体の含有率の関係を示したものである。各種の金属－ｅｎ錯体添加系では、Fig. 2.1に示したように、ＺｎとＦｅが高いＬＯＩ値を示した。Ｚｎ錯体、Ｆｅ錯体どちらも、一般に含有率が増すとＬＯＩ（％）は増加する傾向にある。特に、錯体含有率10%において、$[Zn(en)_2]SO_4 \cdot nH_2O$と$[Fe(en)_3]Cl_3 \cdot nH_2O$ともに、硬質塩化ビニルと同程度のＬＯＩ（％）値を示すようになる。$[Fe(en)_3]Cl_3 \cdot nH_2O$を含むＰＶＡは、53.0以上の値を示した。これは今までに報告されたＰＶＡフィルムの難燃剤、例えばV_2O_5のＬＯＩ20%、あるいは50%ＰＶＣエマルジョン溶液と16%ＰＶＡ溶液を混合したフィルムのＬＯＩ32%をはるかに越えている。[1]

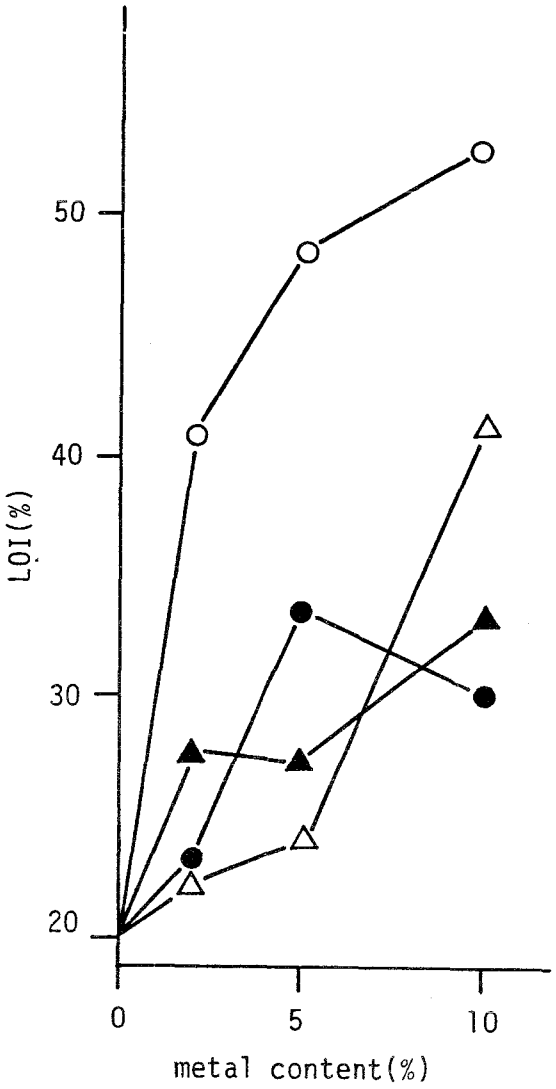


Figure 2.1 Relation between LOI values of PVA films containing dispersed $[Mt(en)_n]X_m$ complexes and content of $[Mt(en)_n]X_m$ complexes.

●= $[Fe(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, ○= $[Fe(en)_3]Cl_3 \cdot nH_2O$,

△= $[Zn(en)_2]SO_4 \cdot nH_2O$, ▲= $[Zn(en)]Cl_2 \cdot nH_2O$

２・３・２　金属－ｅｎ錯体を含む、ＰＶＣフィルムの限界酸素指数

Table 2.1 LOI values of PVC films containing dispersed $[Mt(en)_n]X_m$ complexes.

$[Mt(en)_n]X_m$ complex	Content(%)	LOI(%)	LOI(%)[a]
Untreated	0	43.0	-
$[Fe(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	10.0	61.5	+18.5
$[Fe(en)_3]Cl_3 \cdot nH_2O$	10.0	58.5	+15.5
$[Zn(en)_2]SO_4 \cdot nH_2O$	5.0	53.5	+10.0
$[Zn(en)_2]SO_4 \cdot nH_2O$	10.0	56.0	+13.0
$[Zn(en)]Cl_2 \cdot nH_2O$	5.0	71.5	+28.5
$[Zn(en)]Cl_2 \cdot nH_2O$	10.0	71.0	+28.0

a) $LOI(\%)=(LOI)_{PVC+[Mt(en)n]Xm\ complex}-(LOI)_{PVC}$

Table 2.1は、Fe(III)およびZn(II)-en錯体を含むＰＶＣフィルムと未処理のＰＶＣフィルムのＬＯＩ値を比較して示したものである。いずれの系もＬＯＩ値は、53%以上を示し、金属錯体を含まないＰＶＣブランクフィルムのＬＯＩ値を、10%以上高めることができる。特に、$[Zn(en)_2]Cl_2 \cdot nH_2O$錯体を5%含有するＰＶＣフィルムのＬＯＩ値は、無添加ＰＶＣより28.5%高く71.5%にもなった。これは、エポキシに含浸させたガラス布板（約3mmの値）のＬＯＩ値に匹敵する。したがって、これらの錯体は、ＰＶＣフィルムに対しても極めて有効であることが明らかとなった。

２・３・３　金属－ｅｎ錯体を含むＰＶＣフィルムのＴＧ曲線

ＰＶＣは、ＰＶＡと同様に、燃焼時の反応は側鎖脱離型であり、同時に二段階熱分解ポリマーの典型的なものでもある。まず、第一段階として、150° C---300° C間の比較的低温で、脱塩化水素反応が起こり、側鎖脱離の一次分解を起こす。

次いで、第二段階として、400° C以上の高温で主鎖切断の二次分解が行なわれる。さらに、脱HClし、主鎖切断されたCH=CHが環化して、芳香族化合物となり、一部は橋かけから炭化へと進ことが知られている。[2)—8)]

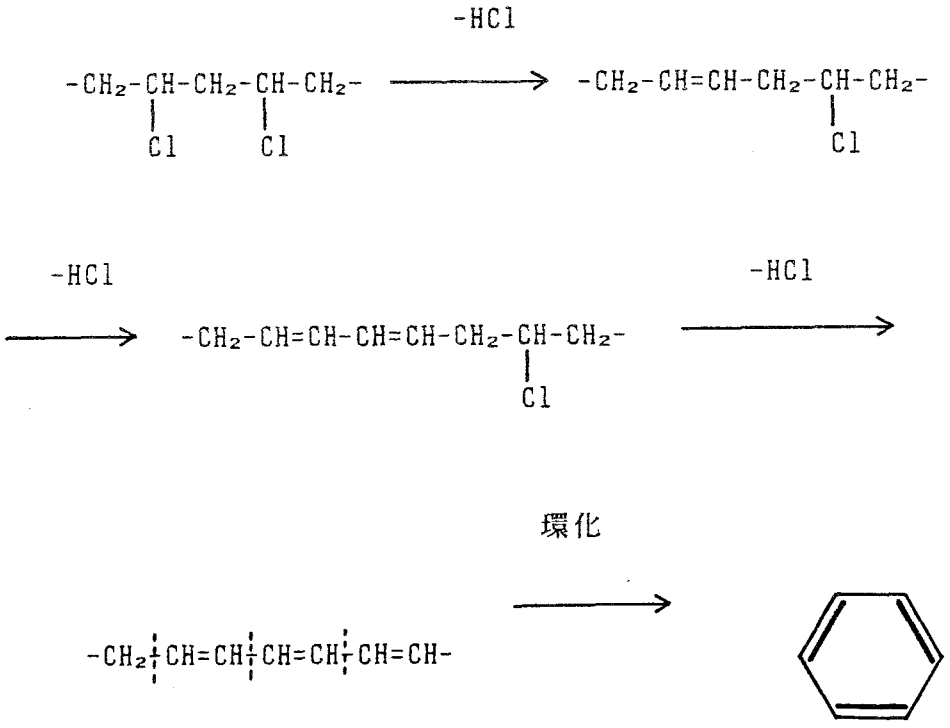


Fig. 2.2は、ＰＶＣに、Zn(II)、Fe(III)のｅｎ錯体を、10%分散させた系と、ＰＶＣフィルムのみの系の600° CまでのＴＧ曲線を比較して示したものである。300° C付近で、脱塩

化水素反応を起こしており、側鎖脱離の一次分解が見られる。400° C以上では、主鎖の二次分解が起こり、この段階でカーボン残渣にとんだ環化が進行している。特に、二次分解での炭化促進に、Zn(II)、Fe(III)のｅｎ錯体が、関与していることがわかる。

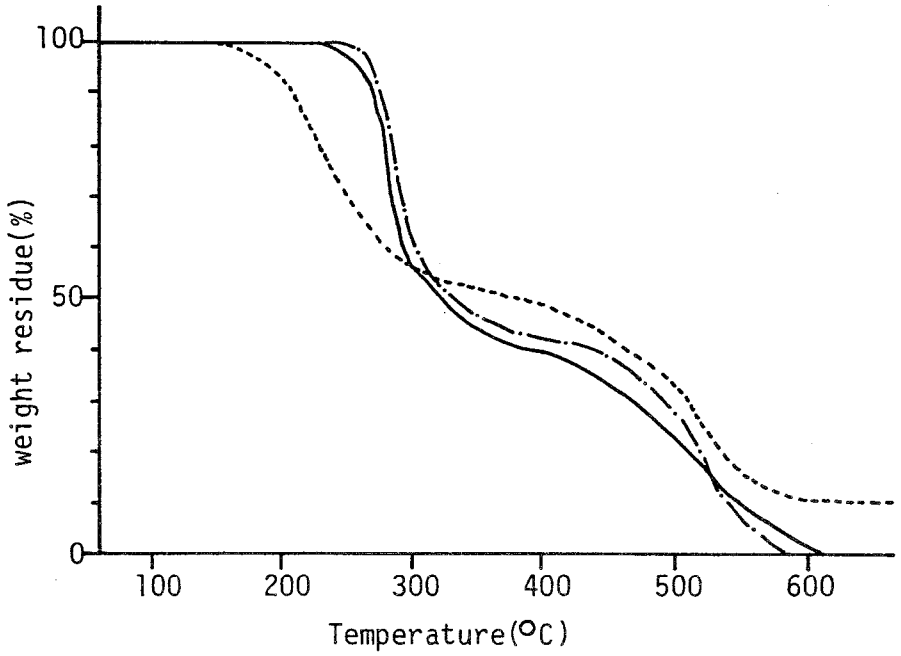


Figure 2.2 TGA curves of PVC film and PVC films containing metal-(en)-complexes(10% weight): —— = PVC, ------ = $[Zn(en)]Cl_2 \cdot nH_2O$, -·-·- = $[Fe(en)_3]Cl_3 \cdot nH_2O$. Rate of heating = 10° C/min in air.

２・３・４　金属－ｅｎ錯体を含むＰＵＥフィルムの限界酸素指数（ＬＯＩ）

Table 2.2 LOI values of PUE films containing dispersed $[Mt(en)_n]X_m$ complexes.

$[Mt(en)_n]X_m$ complex	Content(%)	LOI(%)	LOI(%)[a]
Untreated	0	22.5	-
$[Fe(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	5.0	26.0	+3.5
$[Fe(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	10.0	25.5	+3.0
$[Fe(en)_3]Cl_3 \cdot nH_2O$	5.0	22.5	0
$[Fe(en)_3]Cl_3 \cdot nH_2O$	10.0	22.0	-0.5
$[Zn(en)_2]SO_4 \cdot nH_2O$	5.0	24.0	+1.5
$[Zn(en)_2]SO_4 \cdot nH_2O$	10.0	23.5	+1.0
$[Zn(en)]Cl_2 \cdot nH_2O$	5.0	22.5	0
$[Zn(en)]Cl_2 \cdot nH_2O$	10.0	22.5	0

a) $LOI(\%)=(LOI)_{PUE+[Mt(en)n]Xm\ complex}-(LOI)_{PUE}$

2・3・2と同様の実験をポリウレタンエラストマー（ＰＵＥ）フィルムにも適用し、その結果をTable 2.2に示した。$[Fe(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$は、ＰＵＥブランクフィルムと比較しＬＯＩ値を約3%以上高めることができるが、他の錯体系は効果が小さかった。このようにＰＶＡ、ＰＶＣ、ＰＵＥで錯体の難燃効果が異なるのは、各ポリマーによって、また各錯体によって熱分解機構が異なることを意味している。

２・４　第２章のまとめ

金属－エチレンジアミン（ｅｎ）錯体を分散したポリ(-ビニルアルコール)（ＰＶＡ）、ポリ(-塩化ビニル)（ＰＶＣ）およびポリウレタンエラストマー（ＰＵＥ）フィルムの限界酸素指数（ＬＯＩ）値の測定を行なった。各種金属ｅｎ錯体の中で、特にZn(II)－ｅｎ錯体と、Fe(III)－ｅｎ錯体が非常に良好な結果を与えた。ＰＶＡ系で、錯体含有率10%において、Zn(II)－ｅｎ錯体は、ＬＯＩ＝41.0%、Fe(III)－ｅｎ錯体ではＬＯＩ＝53.0%となり、硬質塩化ビニルと同程度のＬＯＩ値を示した。ＰＶＣ系においても、Fe(III)－ｅｎ錯体系でＬＯＩ＝61.5%、Zn(II)－ｅｎ錯体でＬＯＩ＝71.5%という高い値を示した。

文　　献

1)　池上他、日本公開特許　7551,149 (C1.C08LK) (1975)

2)　高橋、芹沢；塩ビとポリマー，11[12] 26 (1971)

3)　松沢他、公害資源研究報、4[1] 33 (1974)

4)　W.C.Geddes, Rubber Chem.Technol.,40, 177 (1967)

5)　V.P.Gupta et al., J.Polym.Sci.,A-1,8,37 (1970)

6)　岡崎、錦織、工化，74, 1085 (1971)

7) G.Briggs,N.F.Wood, J.Appl.Polym.Sci.,15,25 (1971)

8) M.Suzuki et al., J.Polym.Sci.,10,1051 (1972)

第３章　金属－エチレンジアミン錯体を分散したポリビニルアルコールおよびポリ塩化ビニルで処理した綿布の難燃性

３・１　緒　　言

近年、不特定多数の人が集まる劇場・地下街等では、カーテン・どん帳・カーペットなどインテリア製品の防炎、難燃性能を有するものの使用が義務づけられている。また、米国・ヨーロッパなどでは、子供衣料製品の難燃規制が強くうちだされている。このような社会的要請により、高分子物質の難燃化の問題が大きく取りあげられている。筆者は、第二章で、エチレンジアミン（ｅｎ）の金属錯体を分散混合したポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）およびポリウレタンエラストマー（ＰＵＥ）の高分子フィルムの燃焼性について限界酸素指数（ＬＯＩ）値の測定を行なった。その結果、ＦｅとＺｎのｅｎ錯体を分散したＰＶＡとＰＶＣが非常に良好な値を示した。そこで、本章では、これらの金属－エチレンジアミン（ｅｎ）錯体を分散したポリマー系が、綿布の実用難燃加工剤として可能なものか、45°ミクロバーナーによる燃焼試験を行なった。これらの結果について述べる。

３・２　実　　験

３・２・１　試料

ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）は、日本合成化学（株）製GL-05を、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）は、和光純薬（株）製の市販品Pn=1,100であり、２・２・１と同様のものを使用した。綿布は、衣生活研究会製綿かなきん３号を使用した。

３・２・２　金属－エチレンジアミン（ｅｎ）錯体を分散したポリマー溶液の調製

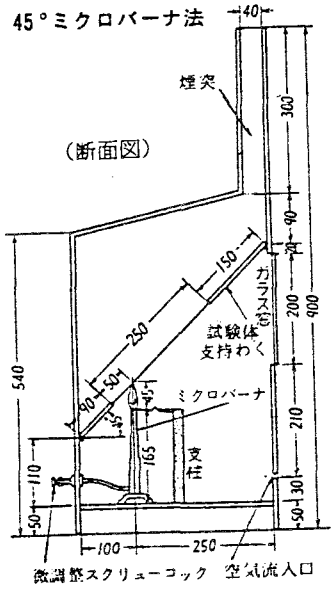
ＰＶＡは、その10%水溶液に、10(Wt.%)になるように金属－ｅｎ錯体水溶液を均一に混合した。ＰＶＣは、10%溶液になるように、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）溶

液で溶解させた。これに、金属－ｅｎ錯体を、所定量均一溶解した。

３・２・３　金属－ｅｎ錯体を分散した、ＰＶＡおよびＰＶＣで処理した綿布の作製

３・２・2で作製した金属－ｅｎ錯体溶液に、35cmX20cmの綿布を１時間浸積した後、一定圧でしぼり、30° Cの乾燥器中で乾燥した。この綿布を約１週間真空乾燥し、燃焼試験に使用した。

３・２・４　４５° ミクロバーナーによる綿布の燃焼試験



JIS-L1091により、安田精機製作所製No.458YSS防炎性試験装置を使用し、残炎時間、残じん時間、炭化距離、炭化面積の測定を行なった。なお、これらの値は、誤差を少なくするため、同一サンプル系で行なった測定５回の平均値とした。ただし、使用した綿布が薄地のため、加熱時間を５秒に設定した。

３・３　結果　と　考察

３・３・１　金属－ｅｎ錯体を分散したＰＶＡで処理した綿布の燃焼試験

Table 3.1は、未処理の綿布、ＰＶＡ水溶液のみで処理した綿布、およびＰＶＡに$[Ni(en)_2]SO_4$ 、$[Zn(en)_2]SO_4 \cdot nH_2O$、$[Fe(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$を分散させた各溶液で処理した綿布の、残炎時間、残じん時間、炭化距離、炭化面積をまとめて示したものである。なお、炭化距離25cm、炭化面積375.0cmは、試料サンプルである綿布が、全焼し、焼け落ちたことを示している。ＰＶＡ水溶液のみで処理した綿布の各数値は、未処理の綿布とほぼ同じ値を示しており、難焼性の向上はみられない。金属－ｅｎ錯体を分散させることにより、綿布は、着火せず、残炎時間、残じん時間は0となった。炭化距離、炭化面積は、未処理、ＰＶＡのみで処理した場合は無限ということであるが、金属－ｅｎ錯体を分散させた系で

Table 3.1 The influence of [Mt(en)] - complex on the burning behavior of cotton fabrics treated by [Mt(en)] - PVA.

Cotton fabrics	Content wt-%	Heatingtime seconds	After flame seconds	Afterglow seconds	Char length cm	Char area cm^2
Untreated cotton	-	5	28	19	25.0	375.0
PVA	-	5	25	20	25.0	375.0
$[Ni(en)_2]SO_4$-PVA	10	5	0	0	6.6	20.3
$[Zn(en)_2]SO_4 \cdot nH_2O$-PVA	10	5	0	0	4.5	15.2
$[Fe(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$-PVA	10	5	0	0	4.3	15.0

Table 3.2 The influence of [Mt(en)] - complex on the burning behavior of cotton fabrics treated by [Mt(en)] -PVC.

Cotton fabrics	Content wt-%	Heating time seconds	After flame seconds	Afterglow seconds	Char length cm	Char area cm^2
Untreated cotton	-	5	28	19	25.0	375.0
PVC	-	5	20	0	17.6	135.0
$[Ni(en)_2]SO_4$-PVC	10	5	0	0	4.2	6.4
$[Zn(en)_2]SO_4 \cdot nH_2O$-PVC	10	5	0	0	3.5	4.0
$[Fe(en)_3]_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$-PVC	10	5	0	0	3.2	3.8

処理すると、それぞれ4.5cm、15cm　前後の値となり、明らかな難焼性の向上がみられた。ｅｎ錯体の金属の種類による難燃性のちがいは、Fe(III)>Zn(II)>Ni(II)の順となった。この結果は、Fe(III)、Zn(II)のｅｎ錯体を分散させたＰＶＡフィルムの高い酸素指数とよく対応している。

３・３・２　金属－ｅｎ錯体を分散したＰＶＣで処理した綿布の燃焼試験

Table 3.2は、Table 3.1と同様の燃焼を、ＰＶＣ系について同様に行なった結果を、表にまとめたものである。ＰＶＣはＰＶＡと異なり、それ自身で難燃性を示している。したがって金属－ｅｎ錯体を分散したＰＶＣ系で処理した綿布は、ＰＶＡ系よりも、さらに良好な難燃性を示している。この結果は、Zn(II)とFe(III)のｅｎ錯体を分散させたＰＶＣフィルムの高い酸素指数(56.0,61.5)と、ＴＧ（熱重量測定）曲線　より説明できる。つまり、400° C以上において、ＰＶＣの主鎖切断時に起こるカーボン残渣に富んだ環化反応の促進に、Zn(II)とFe(III)のｅｎ錯体が、大きく関与していることである。（ＰＶＣの１次分解による側鎖脱離は、300° C付近で進行する。）ｅｎ錯体の金属の種類による難燃性のちがいは、ＰＶＡ系と同様にFe(III)>Zn(II).Ni(II)の順となった。以上の45° ミクロバーナーによる燃焼試験より、金属－ｅｎ錯体、特にFe(III)とZn(II)を分散させた、ＰＶＡとＰＶＣ溶液系は、ともに、易燃性である綿布の実用難燃加工剤としてかなり有効であることがわかった。

３・４　第３章のまとめ

限界酸素指数（ＬＯＩ）値ですぐれた効果を示したFe(III)、Zn(II)のエチレンジアミン（ｅｎ）などの錯体を分散したＰＶＡおよびＰＶＣ系が、易燃性である綿布の実用難燃加工剤として有効なものか、45° ミクロバーナーによる燃焼試験を行なった。その結果、ＰＶＡ系においては、金属ｅｎ錯体を分散させた系で処理した綿布では、着火せず、残炎時間、残じん時間は0となった。また、炭化距離、炭化面積の大幅な難燃性向上がみられた。ＰＶＣ系においては、金属－ｅｎ錯体を分散した系で処理した綿布では、ＰＶＡ系よりも、さらに良い難燃性を示した。本章において、Fe(III)、Zn(II)のｅｎ錯体を分散し

たＰＶＡ、ＰＶＣ系ともに、綿布の実用難燃加工剤としての可能性が示唆された。

文　　献

1) A.Kurose,K.Miyagawa,M.Otsuki,E.Masuda,H.Shirai,F.Shimizu and N.Hojo, Textile Res. J.,55, 258 (1985)

第２編

難燃性高分子金属錯体系の設計

第４章　金属－ポリ(-ビニルアルコール)錯体フィルムの燃焼性

４・１　緒　　言

高分子化合物の熱分解反応は、主鎖の切断により、モノマーあるいはそれに近い低化合物に分解される場合と、主鎖切断以前に側鎖が脱離分解するものがある。ポリ(-塩化ビニル)（ＰＶＣ）、ポリ(-酢酸ビニル)（ＰＶＡｃ）、ポリ(-ビニルアルコール)（ＰＶＡ）など、陰性基X^-(=Cl,OAc,OH)を有する高分子は、側鎖の脱離により、主鎖が共役化し、一部低分子量化するものの、非常に炭化しやすい。また、これらの脱ＨＸタイプの高分子やポリアクリロニトリルが、炭素繊維製造に用いられることはよく知られている。[1)] この章では、脱ＨＸタイプの高分子であるＰＶＡをリガンドとし、遷移金属との高分子金属錯体フィルムを作製し、それらの燃焼性について述べる。

４・２　実　　験

４・２・１　試料

ポリ(-ビニルアルコール)（ＰＶＡ）は、日本合成化学（株）製GL-05を濃厚水溶液として、純水で透析精製して使用した。

４・２・２　金属－ＰＶＡ錯体フィルムの作製

試料のＰＶＡの$-CH(OH)-CH_2-$を、基本分子として2.27mol/lの水溶液として、その10mlの基本分子に対する金属イオンのモル比(TM^{n+} /THL)が0.05──4.0に相当するように、2.27mol/lの金属塩水溶液を適量混合し、0.1NのKOHをかきまぜながら注意深く滴下し、pHを3以上に調製する。これをセルロースチューブに入れ、水道水で十分透析した後、最初の容積まで濃縮し、キャスティング法にて30° Cでフィルムとした。

４・２・３　金属－ＰＶＡ錯体フィルムの燃焼試験

4・2・2で作製したフィルムを、五酸化リン入りのデシケーターで一週間以上減圧乾燥す

ることによって、フィルムに含まれる水分を除いた。このフィルムの限界酸素指数（ＬＯＩ）値を、東洋理化工業（株）製ON1型を使用し、酸素指数法ASTM-D-2863-70により、求めた。

４・２・４　金属－ＰＶＡ錯体フィルムの熱重量分析

４・２・3で使用したフィルムと同様の金属－ＰＶＡ錯体フィルムを約5mg切り取り、空気中10° C/minの昇温速度でＴＧ曲線を求めた。測定には、理学電機（株）製ThermoflexTGを使用した。

４・３　結果　と　考察

４・３・１　金属－ＰＶＡ錯体フィルムの限界酸素指数（ＬＯＩ）

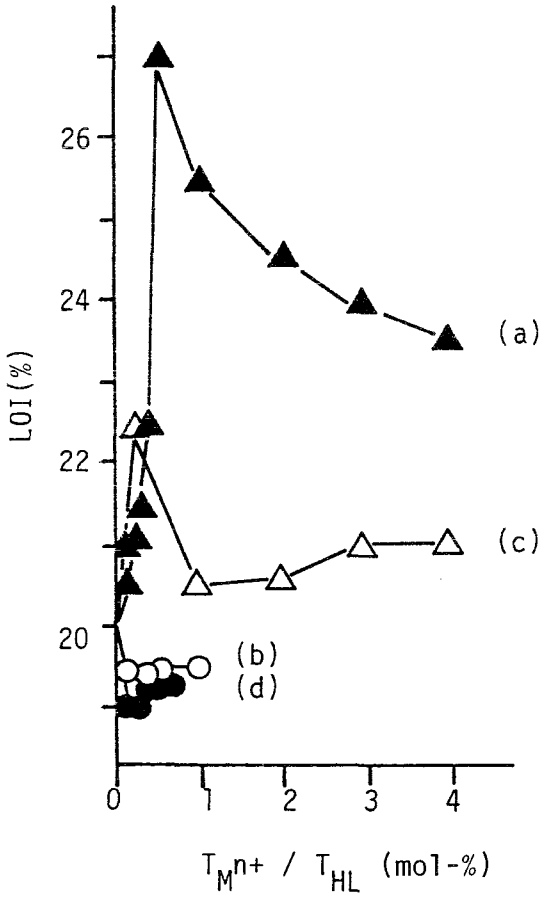


Figure 4.1 The plots of oxygen index values versus $T_{M^{n+}}/T_{HL}$. (a) Fe(III)-PVA, (b) Cu(II)-PVA, (c) Zn(II)-PVA and (d) Ti(III)-PVA

Cu(II)－ＰＶＡ錯体フィルムは、Cu^{2+}イオンの、ＰＶＡ基本分子に対するモル比($T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$)が、高まるほど、熱分解が促進されることが、すでにわかっている[2)]。これは、Cu(II)錯体の、熱酸化分解に対する、触媒作用のためである。そこで、ＰＶＡと最も結合しやすい、Ti(III),Fe(III),Cu(II),Zn(II)イオンを用いて$T_{M^{n+}}/T_{HL}$の異なる金属－ＰＶＡ錯体フィルムの燃焼試験を、行なった。Fig. 4.1は、それぞれの金属－ＰＶＡ錯体フィルムの、$T_{M^{n+}}/T_{HL}$変化とＬＯＩ値の関係を示したものである。Ti(III)、Cu(II)錯体は、ＰＶＡフィルムのみよりＬＯＩ値がわずかに低下して燃えやすくなっている。Zn(II)錯体では、ごくわずかであるがＬＯＩ値は増加している。しかし、Fe(III)錯体の場合は、$T_{Fe^{3+}}/T_{HL}$=0.5mol%までは、金属量が増加すると、ＬＯＩ値は急激に増加し、0.5mol%では、+7.0%ＰＶＡのブランクより増加し、ＬＯＩ値が、27.0%に達している。それ以上Fe(III)が配位するとＬＯＩ値は再び低下している。この理由は、熱分解反応自体の複雑性によっていると思われるが、少量のFe(III)イオンの混合で効果が現われることは、熱分解反応に際し、Fe(III)錯体部分がポリマーの熱酸化触媒として働いているものと考えられる。ＰＶＡに、このように少量の金属を加えることで難燃性が、向上する例は、まだ知られていない。また、フィルムは、直ちに黒色に炭化し、急速な脱水素酸化触媒として錯体部が、作用しているものと思われる。

４・３・２　Ｆｅ（ＩＩＩ）－ＰＶＡ錯体フィルムのＴＧ曲線

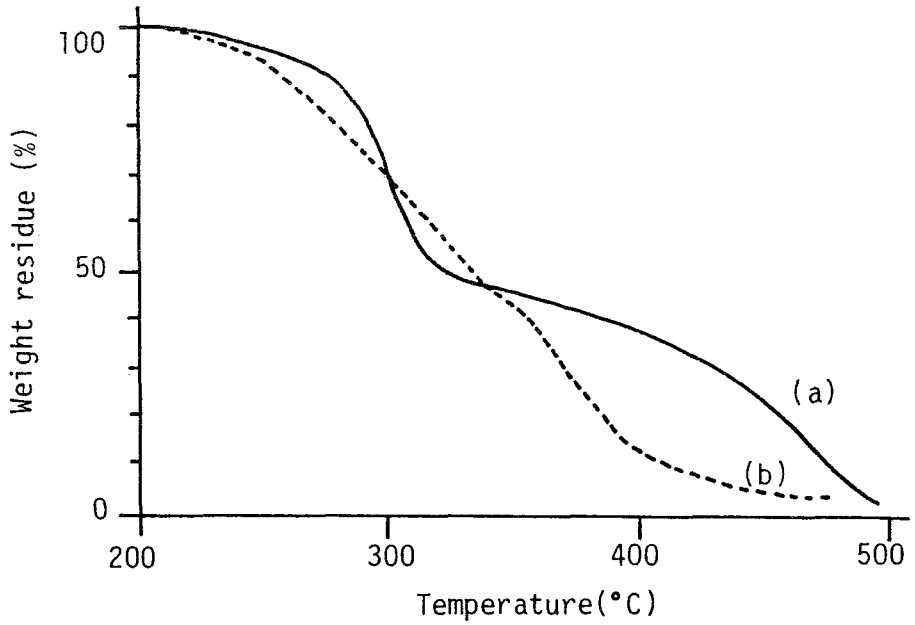


Figure 4.2 TGA curves of Fe(III)-PVA and PVA films (rate of heating = 10° C/min in air): (a) Fe(III)-PVA(content of complex: 2 mol%),and (b) PVA.

4・3・1の測定で、特に効果の認められたFe(III)－ＰＶＡ錯体フィルムの、空気中、昇温速度10° C/minにおけるＴＧ曲線を、ＰＶＡのブランクフィルムと比較してFig. 4.2に示した。Fe(III)－ＰＶＡ錯体フィルムでは、300° C付近で激しい重量減少を示すが、350° C以上で、減量速度は、急激に緩慢となっている。これは、Fe(III)錯体部が、熱分解に際して、急速な脱水素酸化触媒として作用し、炭化促進効果を、示しているためと考えられる。

４・４　第４章のまとめ

金属－ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）錯体フィルムの限界酸素指数（ＬＯＩ）値を、金属イオンとＰＶＡ基本分子のモル比(TM /THL)を、0──4.0まで変化させて、測定を行なった。その結果、Fe(III)－ＰＶＡ錯体フィルムが、$T_{Fe^{3+}}/T_{HL}$=0.5において、ＬＯＩ値が、27.0%となり、ブランクより、+7.0%の向上を示した。また、Fe(III)－ＰＶＡ錯体フィルムのＴＧ測定も行ない、Fe(III)錯体部が、熱分解反応において、脱水素酸化触媒として作用し、炭化促進効果を示すことがわかった。

文　　献

1)　三田達、高分子の熱分解と耐熱性（神戸博太郎編）、培風館、1974

2)　H.Shirai, J.Chem.Soc.Jpn.Chem.Ind.Chem.,94,384(1973)

第５章　銅（ＩＩ）－ポリビニルアルコール フィルムの熱分解ガスの発生挙動

５・１　緒　　言

筆者は、第４章において、金属－ポリ(-ビニルアルコール）錯体フィルムの燃焼性について検討し、金属錯体の有効性について述べた。本章では、Cu(II)－ポリ(-ビニルアルコール)（ＰＶＡ）フィルムを形成させ、その熱分解によって生じるガスの組成を調べ、金属錯体を含まない系と比較検討した。これらの結果について述べる。

５・２　実　　験

５・２・１　試料

ポリ(-ビニルアルコール)（ＰＶＡ）は、日本合成化学（株）製NM-11を濃厚水溶液として、純水で透析精製した。この溶液をＰＶＡの基本残基濃度で、0.2mol/lに調製した。

５・２・２　Ｃｕ（ＩＩ）－ポリ(-ビニルアルコール)錯体の形成

５・２・１で調製した0.2mol/lのＰＶＡ水溶液20mlに0.1mol/lの$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$水溶液を所定量加え、100mlのビーカー中でかきまぜながら、pH10.5になるまで0.1Nの水酸化カリウムを添加して錯体を形成させた。その際、全量を50mlとしたとき、イオン強度が0.1となるようにあらかじめ硝酸カリウムを加えおく。反応が終了したら100mlの三角フラスコに移し、25°Cの恒温槽中で24時間平衡に保った。

５・２・３　Ｃｕ（ＩＩ）-ポリ(-ビニルアルコール）フィルムの調製

５・２・２で形成させた溶液を、セロファンチューブ中に入れ、系に加えたKNO_3、KOHなどの余剰イオンを除くため、これらのイオンが完全になくなるまで純水で透析した。この溶液を、ポリエチレンフィルムを貼ったガラス板上に、面積が一定となるように押しあけ、30°Cの乾燥器中で乾燥した。このフィルムの水分を完全に除くため、五酸化リンデシケーター中で約一週間真空乾燥した。

５・２・４　熱分解ガスクロマトグラムの測定

５・２・３で作製した錯体粉末数mgを大気中、島津GC-4BPF型ガスクロマトグラフに取り付けた熱分解装置で、240°C,210°C,180°C,150°Cの温度で10分間熱分解し、ガスクロマトグラムを測定した。ここでカラムの充填剤は、ポリエチレングリコールを用いた。

５・３　結果　と　考察

５・３・１　熱分解ガスクロマトグラフィーによる分解ガスの発生挙動

まず、熱分解ガスクロマトグラフィーによる熱分解ガス発生挙動について、Cu(II)イオンとＰＶＡのモル比（$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$）の影響を検討した。Fig.5・1は、ＰＶＡの熱分解反応の初期分解段階である180°Cと240°Cのガスクロマトグラムにおける、ピーク面積と保持時間の関係を示したものである。180°Cでは、目立った熱分解反応は見られないが、240°Cでは、明らかに熱分解によるガスの発生が見られる。Cu(II)錯体の形成によって、ガスクロマトグラムで検出されるガス量は、ＰＶＡと比較して、相対的に少なくなっている。これは、この方法で行なったガスクロマトグラムに検出されないCO_2,COなどのガスが多くなるためと考えられる。また発熱ガスのピーク位置は、ＰＶＡと比較して、Cu(II)錯体系でも変化のないことより、ここで見られる熱分解では、反応機構が大きく変化する可能性は少ないと思われる。

５・３・２　発生ガス量と分解温度の関係

Fig.5・2は、錯形成によって、顕著な変化を示すピーク2,3,4,8について、発生ガス量と

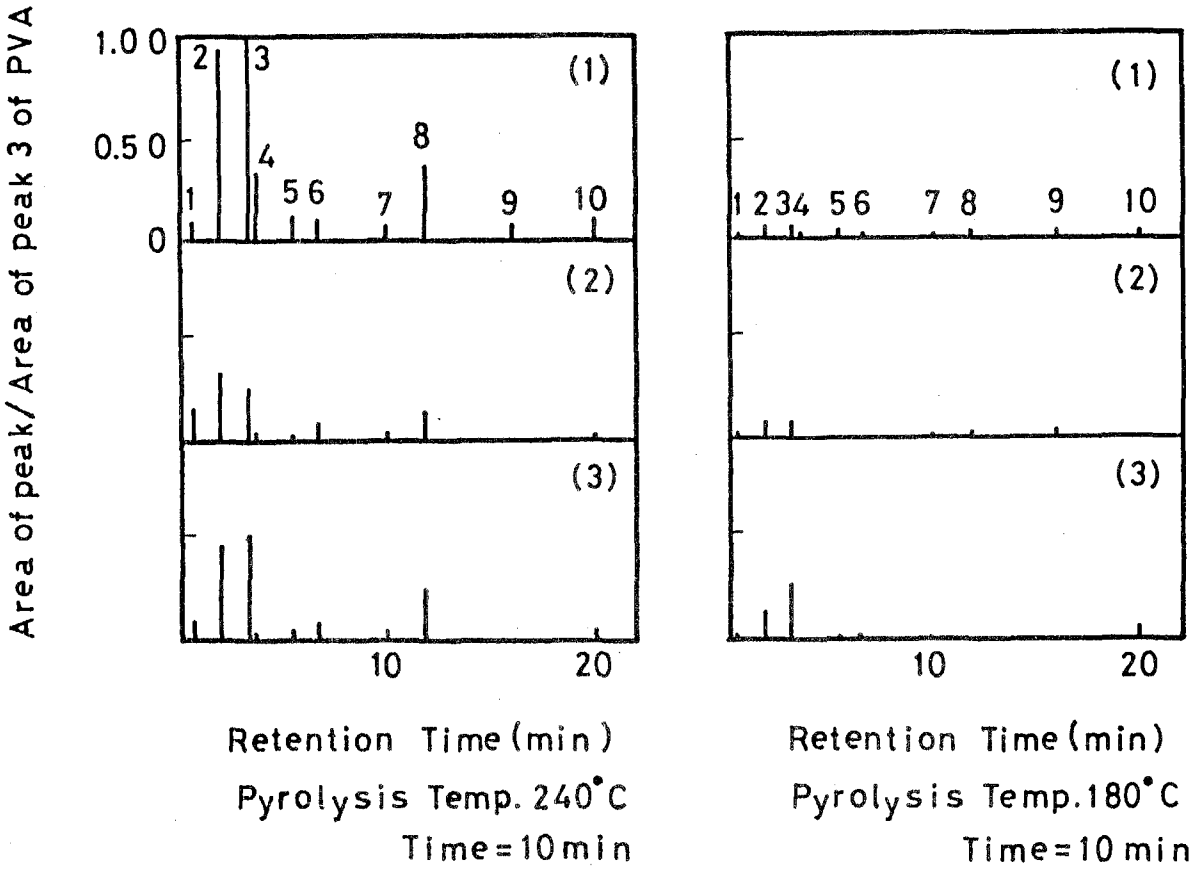


Figure 5.1 Pyrolysis gas chromatogram of PVA and Cu(II)-PVA films.

(1) PVA, (2) $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ = 1/20, (3) $T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$ = 1/10

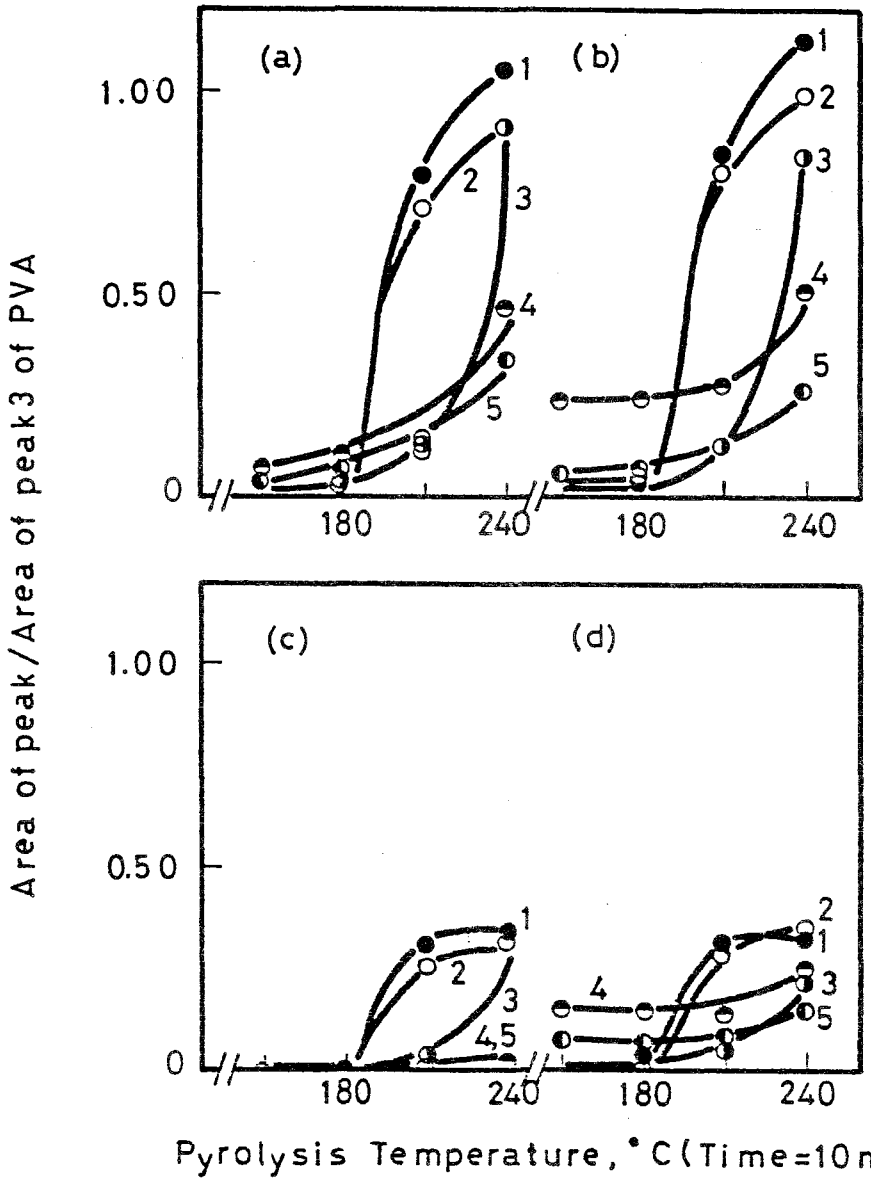


Figure 5.2 Relationship between pyrolysis temperature and main peak area of pyrolysis gas chromatogram for Cu(II)-PVA films.

(a) peak 2, (b) peak 3, (c) peak 4, (d) peak 8, 1: TCu^{2+}/THL= 1/80, 2: PVA, 3: 1/40, 4:1/10, 5:1/20

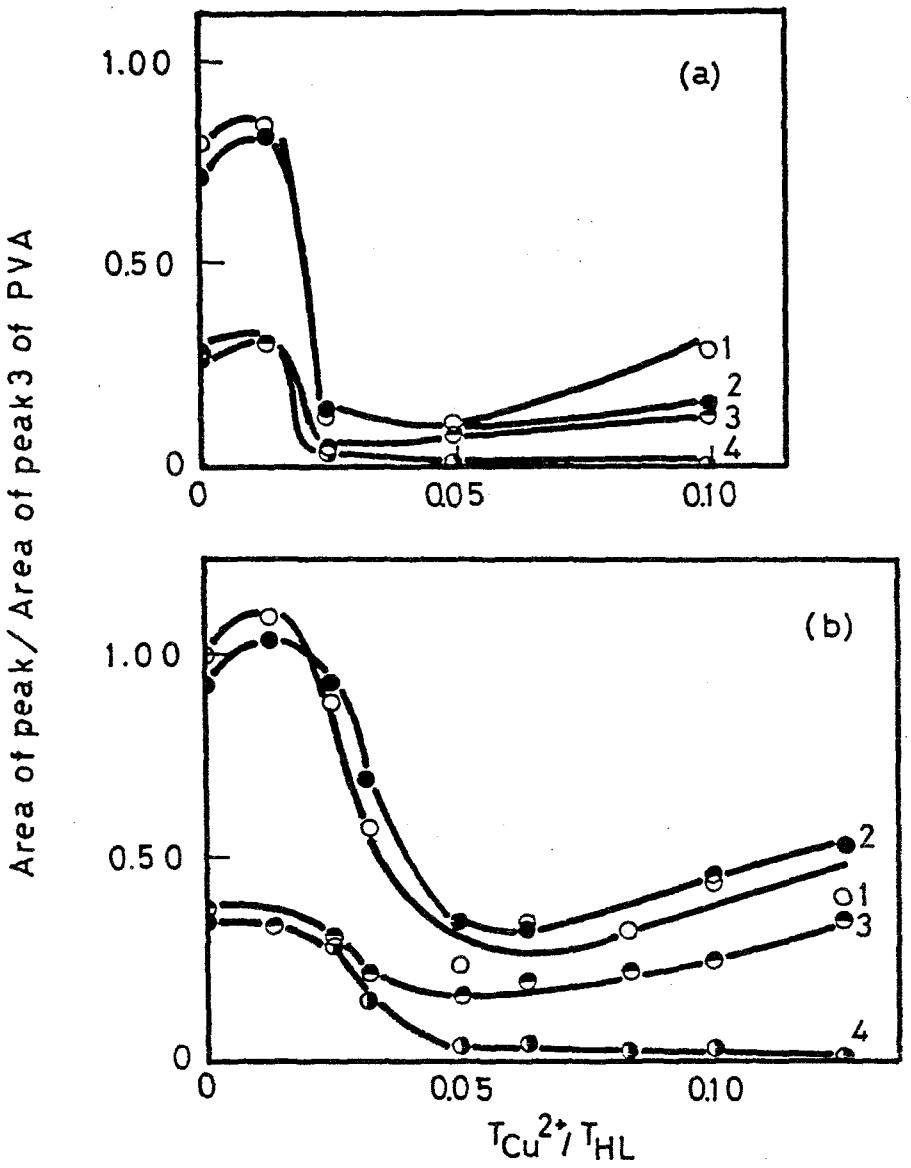


Figure 5.3 Relationship between TCu^{2+}/THL and area of peaks of pyrolysis gas chromatogram for Cu(II)-PVA films.

(a) 210° C, (b) 240° C, 1:peak 3, 2:peak 2, 3:peak 8, 4: peak 4

分解温度の関係を示したものである。ピーク2,3の発生ガスは、土屋らの報告[1]より、アセトン、アセトアルデヒドと予測できるが、そのガス発生量は、金属量が増加すると、全体に減少している。また$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$が0.1の場合では、低温でも、分解ガスは生成しており、ピーク4,8のガスも同様の傾向を示している。

５・３・３　分解ガス量と$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$の関係

240°C,210°Cにおけるピーク面積と$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$の関係を示したのが、Fig.5.3である。分解ガス量は、ピーク2,3,4,8いずれにおいても$T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$が0.025——0.043(1/40——1/32)付近で大幅に減少している。これは、熱分解が起こり難いと考えるより、この傾向が結晶化度の低下、ＴＧの分解速度の上昇、融点の低下と結びつくことより、Cu(II)錯体部の触媒作用により、ここで発生するガスより酸化の著しく進んだCO_2等の低分子まで速く分解するための現象と考えた方が妥当である。以上の結果より、Cu(II)－ＰＶＡフィルム系の熱分解では、Cu(II)錯体の酸化触媒的作用によって、分解ガスが高次酸化を受け炭酸ガスの生成を容易にするという結論を得た。

５・４　第５章のまとめ

Cu(II)イオン濃度とＰＶＡ基本残基濃度のモル比($T_{Cu^{2+}}/T_{HL}$)を変化させたCu(II)-PVA錯体溶液を生成した。この錯体溶液を、キャスティング法により膜形成させ、各種のCu(II)-PVA錯体フィルムを得た。熱分解ガスクロマトグラムにより、これらのCu(II)-PVAフィルムの測定を行なった。その結果、Cu(II)-PVAフィルム系の熱分解では、Cu(II)錯体の酸化触媒的作用によって、分解ガスが高次酸化を受け炭酸ガスの生成を容易にすることがわかった。

文　　献

1) Y.Tsuchiya and K.Sumi, J.Polym.Sci.,A-1,7,3151(1969).

第６章　部分リン酸化ポリビニルアルコール銅（ＩＩ）錯体の生成と性質

６・１　緒　　言

ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を、部分的にリン酸化すると、同一ポリマー連鎖内に、OH基とリン酸基の混合した高分子配位子が生成できる。しかも、リン酸エステル残基は、解離性が強く、かさばっていることで、ポリマー鎖の静電効果と立体効果が錯生成にどのように影響するか検討でき、興味ある問題である。そこで、ジシアンジアミド、尿素、リン酸法[1)]を用いてのＰＶＡ部分リン酸化を試みた。その結果、高収率でＰＶＡにリン酸基を導入することに成功した。また、リンは、難燃剤として、現在使用されている元素の代表的なものであり、この高リン酸化ＰＶＡは、難燃性ポリマーとしての可能性が大きい。本章では、この部分リン酸化ＰＶＡとCu(II)イオンとの錯生成反応を行ない、錯生成における高分子配位子の影響について検討したので、これらの結果について述べる。

６・２　実　　験

６・２・１　試料

ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）は、日本合成化学（株）OLM-500($\overline{Pn}$=500)を完全けん化して使用した。また、尿素、85%オルトリン酸、五酸化リンは、市販特級品を用い、100%オルトリン酸は、85%オルトリン酸100gに五酸化リン39.4gを溶かして調製した。ジシアンジアミドは、市販一級品を、熱水により再結晶して使用した。N,N-ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）は、市販品を脱水常法によって蒸留した。その他、塩化第二銅、塩化カリウム、水酸化カリウムは、市販特級品を、そのまま使用した。

６・２・２　部分リン酸化ポリ(-ビニルアルコール)（ｐｈｏｓ．ＰＶＡ）の合成

温度計、かきまぜ機、冷却管を取り付けた三つ口フラスコに、ジシアンジアミド10g、尿素15g、ＤＭＦ50mlを加えて、かくはん下で溶解する。次に100%オルトリン酸10ml、ＤＭＦ50mlを加える。反応系を140° Cまで上昇させ、最後にＰＶＡ6gを加え、一定時間ごとに反応溶液を取り出し、セルロースチューブに入れ、流水中24時間透析する。透析後、ポリマー溶液に塩酸を加え、更に一週間、純水で透析し、チューブに扇風機で送風することによって濃縮後、これを以下の試料として使用した。リン酸化率は、モリブデン酸法[2)]により、ポリマー中の全リン濃度を求めさらに中和滴定法により、解離性リン酸基濃度を求めた。両者の数値の差は、橋かけ度を示すことが知られているが、この場合、わずかであるために橋かけ構造は、数％以下と思われる。

６・２・３　Ｃｕ（ＩＩ）－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体の生成

6・2・2で合成した1.17×10^{-1}Mのphos.ＰＶＡ溶液5ml、1.65×10^{-2}M$CuCl_2$4.34ml、2MのKCl1.25mlを20個の三角フラスコに入れ、0.1NのKOHを、0―7mlまで0.35mlずつ増加させながら加えてゆき、最後に純水で全量を25mlにする。これを25° Cの恒温そう中で約24時間平衡に保って錯体を生成させる。別に系のpHを8.5にし、Cu(II)イオンとphos．ＰＶＡのモル比を変化させ、他は、まったく同様の組成の試料、更にCu(II)イオンを加えない同一組成の試料を調製した。

Table 6.1 Synthesis of partially phos.PVA

Reagents[c)]	Reaction temp.(° C)	Reaction time(min)	mol% of phosphorus	
Urea,dicyandiamide phosphoric acid, and DMF	140	20	8.07[a)]	6.68[b)]
〃	140	60	20.10	19.63
〃	140	80	44.92	31.03

a) Molybdic acid method　b) pH-Titration

c) Urea 15g; dicyandiamide 10g; phosphoric acid 10ml; DMF 100ml.

６・３　結果　と　考察

６・３・１　Ｃｕ（ＩＩ）－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体の生成と構造

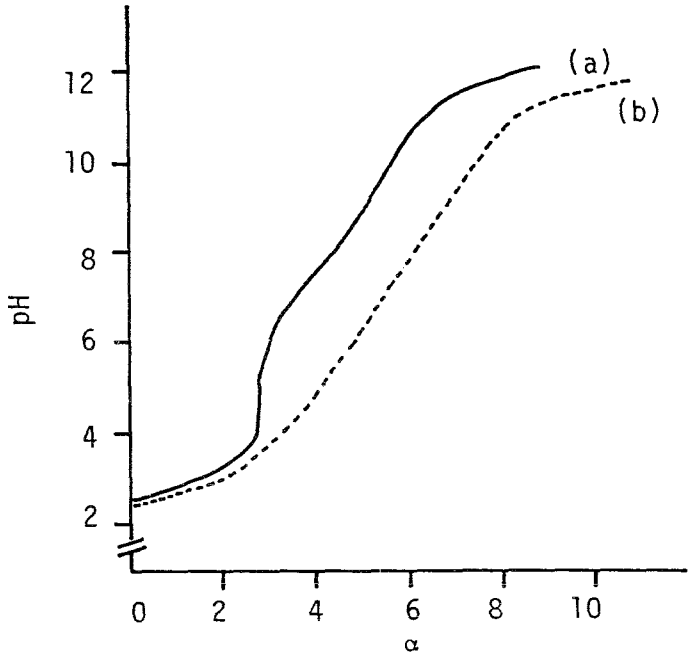


Figure 6.1 pH Titrations of phos.PVA and Cu(II)-phos.PVA systems: (a) phos.PVA,0.1mol/l (b) (a)+2X10^{-2}mol/l $CuCl_2$, μ=0.1(KCl), 25° C, degree of phosphorus = 31mol-%, α= The concentration of added KOH / Total molar concentration phos. PVA.

Fig. 6.1に、リン酸化率31mol%のphos．ＰＶＡ(a)とCu(II)イオンとphos.PVAとの混合系(b)のpH滴定曲線を示した。(a)により、ＰＶＡ中のリン酸基による緩衝領域は、pH2.5──4付近と、pH6──8付近の2カ所に見られる。一方、(b)では、pH2.5──4付近までと、それ以上になだらかな緩衝領域が見られる。曲線は(a)より(b)の方が全体に低いpH領域に存在し、Cu(II)イオンの存在によるプロトンの放出が促進されることがわかる。リン酸基は、pH2.5──4付近で1個さらにそれ以上でもう1つのプロトンを解離するが、Cu(II)イオンを加えた段階ですでにリン酸残基のプロトン1つは、解離していると考えられる。したがって、pH4──5の間ではリン酸基はその2個のプロトンが解離した状態でCu(II)イオンと配位しアニオン型錯体を形成していることが予想される。

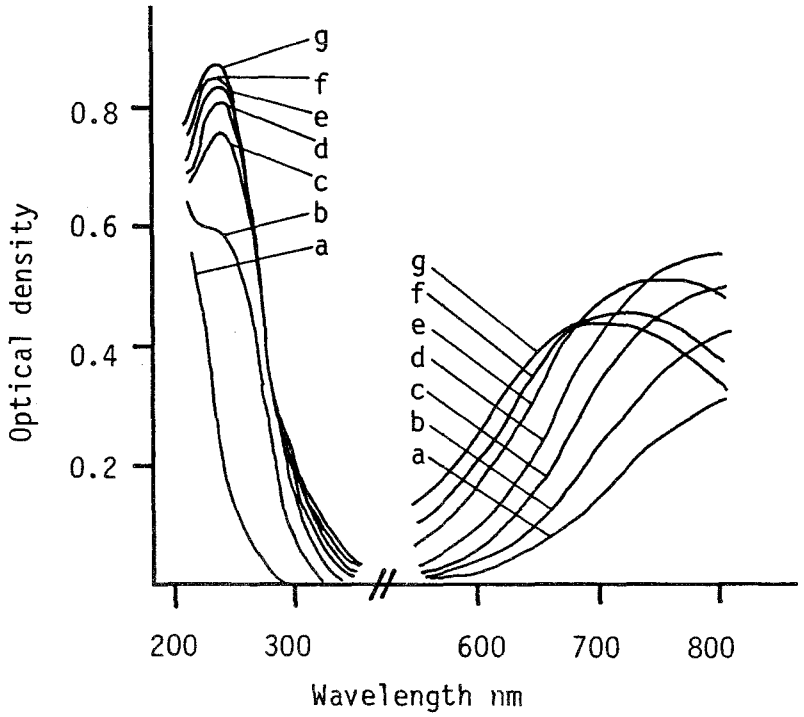


Figure 6.2 Electronic spectra of Cu(II)-phos.PVA systems.
pH: a,2.4; b,4.6; c,6.4; d,8.0; e,10.3; f,11.0; g,11.7; μ=0.1
25° C, degree of phosphorus = 31mol-%. Cell length: 200——350 nm, 0.1cm and 550——800nm, 5cm.

Fig. 6.2はFig. 6.1の滴定曲線上の各点での200——800nm間の電子スペクトルを示している。780nm(log =1.5)付近に新しい吸収が見られ、この吸収は、pHの上昇につれて増大し、pH7.8付近で一定となり、pH9.5以上でλ_{max}は短波長シフトする。この吸収は、λ_{max} ε 値から、配位子場吸収帯と考えられる。D_{max}値は再び減少する。また、237nm付近にも新しい吸収が生ずる。Fig. 5.3は、この二つの吸収の吸光度D_{785}、D_{237}と系のpHの関係を示したものである。D_{785}は、pH6——9で最大となり、それ以上ではいくぶん減少する傾向にある。また、D_{237}は、pH5——6以上で一定となった。以上から、本系では、pH5---6でリン酸基とCu(II)の錯生成が完了するものと思われる。

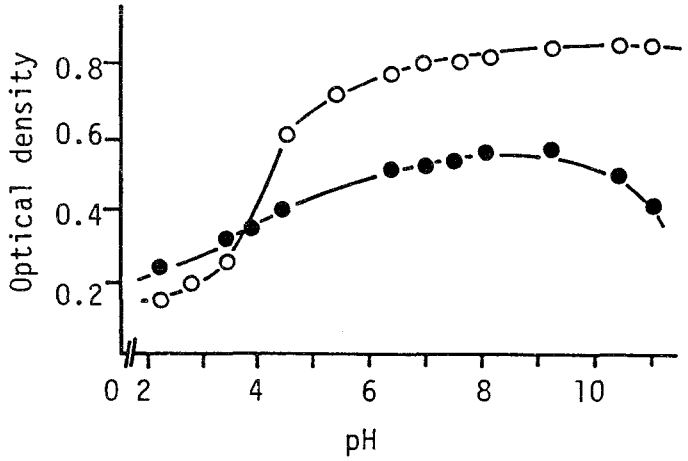


Figure 6.3 Relation between optical density (O.D.) and pH for Cu(II)-phos.PVA complex. ●=785nm, ○=237nm, TCu^{2+}/THL = 0.125, μ=0.1(KCl), 25° C, degree of phosphorus = 31mol-%

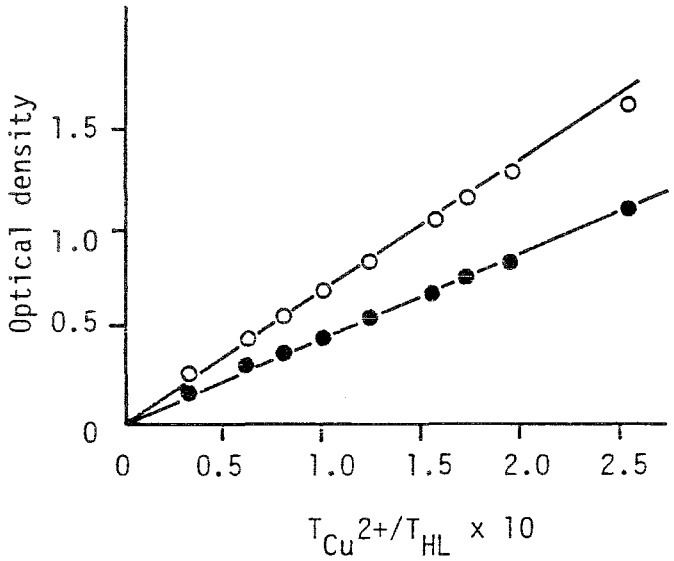


Figure 6.4 Relation between optical density (O.D.) and TCu^{2+}/THL for Cu(II)-phos.PVA systems. ●=785nm(X5), ○=237nm(X0.1), μ= 0.1(KCl), pH = 8.5, 25° C, degree of phosphorus = 31mol-%.

Fig. 6.4は、Cu(II)イオンと配位子のモル比と、この二つの吸光度値、D_{237}、D_{785}の関係を図示したものである。これより直線関係が成立し、錯生成が定量的に進行している

ことを示している。Cu(II)－ＰＶＡ錯体のd-d吸収帯は、635nmにあるが、部分リン酸化したＰＶＡとCu(II)イオンの錯体では、785nmにある。これから、リン酸基とCu(II)イオンの錯体は、平面構造よりむしろ八面体構造を取っていると思われる。これは、ポリアクリル酸－Cu(II)錯体[3]の場合からも推定できる。Fig. 6.5はFig. 6.1の各点における還元粘度を測定し、系のpHに対してプロットしたものである。これから、Cu(II)-phos．ＰＶＡ系(a)では、錯生成段階での粘度の低下が見られ、この場合も他のCu(II)－高分子錯体と同様に分子内キレートの形成が起こっていると考えられる。

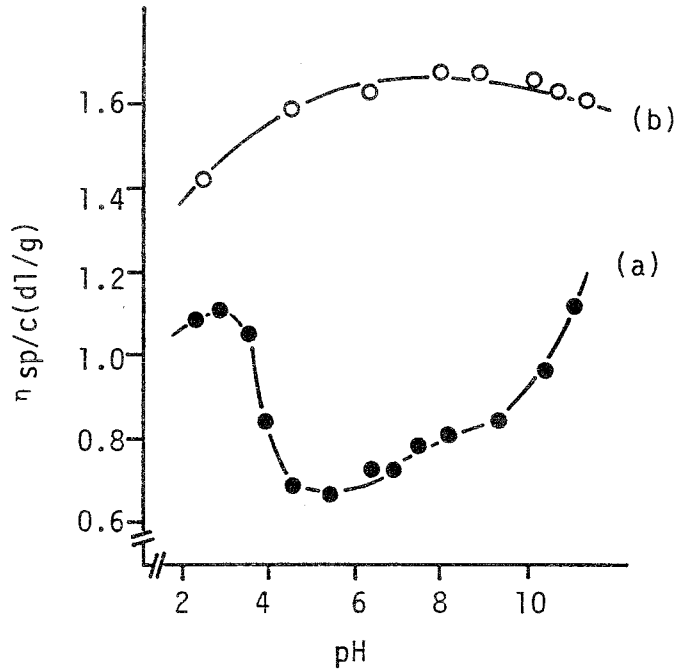


Figure 6.5 Relation between reduced viscosity and pH for Cu(II)-phos.PVA. ○= phos.PVA 0.1mol/l, ●=Cu(II)-phos.PVA, μ=0.1, 25° C, degree of phosphorus = 31mol-%, TCu^{2+}/THL = 0.125.

pHが上昇すると再び粘度が上昇するが、これは未配位のリン酸基が解離し、ポリマー連鎖上の負電荷が増大し、これが反発しポリマー鎖が広がるためと思われる。phos．ＰＶＡのみの系(b)では、pH7付近まで粘度が上昇するが、これも連鎖中のリン酸基が解離し、その負電荷の反発によって起こるものと思われる。Fig. 6.6は、Cu(II)-phos．ＰＶＡ錯体の形成が、いったん完了したと思われるpH8.5において、Cu(II)イオンと配位子のモル比を

変えて、錯生成させた試料の還元粘度を、それらのモル比に対してプロットしたものである。Cu(II)イオンの濃度が増加すると、急激な粘度の低下が見られる。これからも、分子内キレートの生成が予想される。しかし、Cu(II)－ＰＶＡ錯体と比較し、粘度はわずかに高くこれは未配位リン酸基の静電反発によると考えられる。

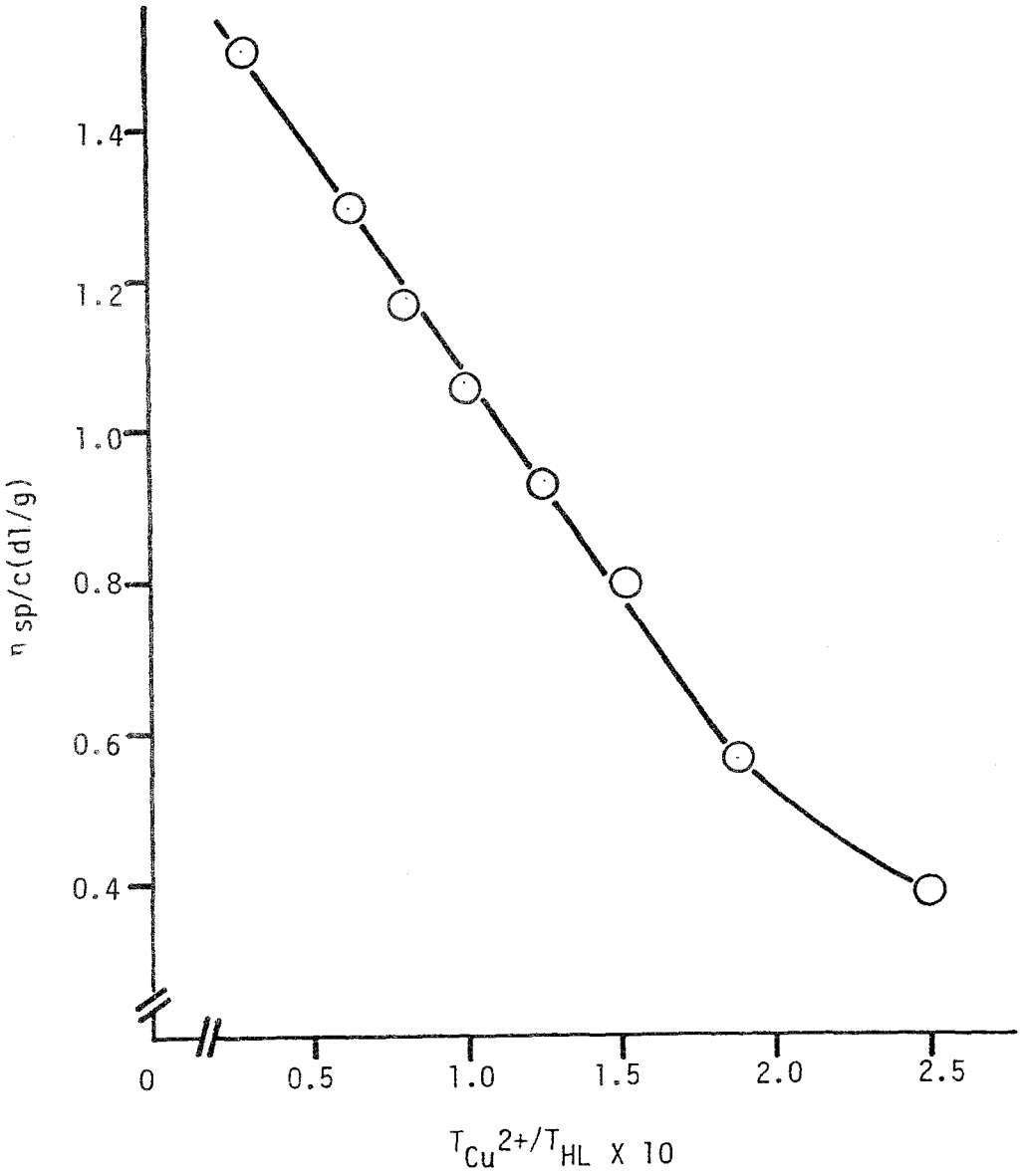


Figure 6.6 Relation between η_{sp}/c and TCu^{2+}/THL for Cu(II)-phos.PVA. μ = 0.1(KCl), pH = 8.5, 25° C, degree of phosphorus = 31mol-%.

6・3・2　Cu（II）－phos．PVA錯体の生成に及ぼすリン酸化率の影響

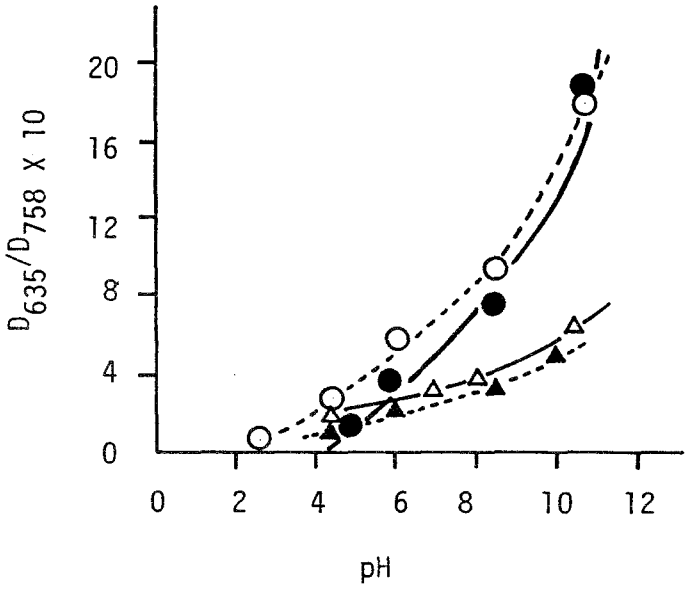


Figure 6.7 Relation between D_{653}/D_{785} and pH.
TCu^{2+}/THL = 0.125, μ = 0.1(KCl), 25° C, degree of phosphorus: ●,4.7; ○,6.7; ▲,19.6; △,31mol-%.

リン酸化率4.70mol%から31.0mol%のphos．ＰＶＡを用い、Cu(II)イオンと配位子の比率が0.125になるようにCu(II)イオンを加え各pHで錯生成させ、それらの電子スペクトルを測定した。このときの、D_{635}、D_{785}の比を系のpHに対してプロットしたのがFig．6.7である。この値が高いことは、Cu(II)-phos．ＰＶＡ錯体の生成分率が低いことを意味している。pHが高いほど、また、同一pHでは、連鎖のリン酸化率が低いほど、この値は高くなる傾向にある。これは、リン酸基とCu(II)イオンによって形成された八面体キレート錯体よりCu(II)と1,3－グリコール単位との四配位平面錯体の安定度の方が高く、pHが高くなると、リン酸化されていないOH基とCu(II)イオンの錯体が主に生成するためと思われる。

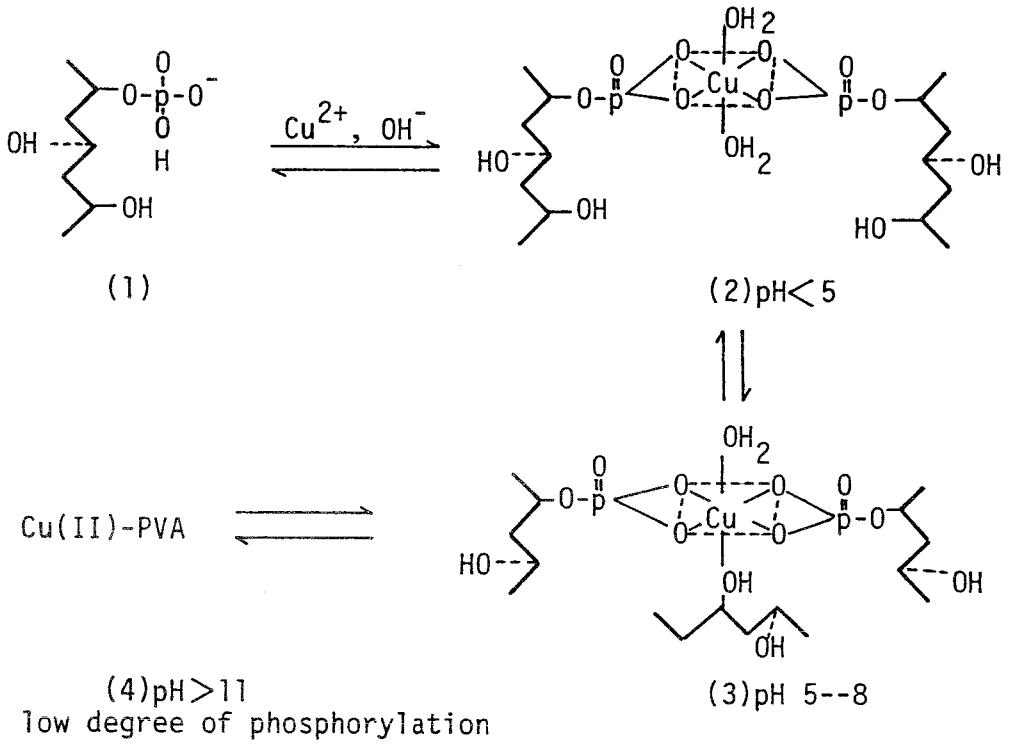


Figure 6.8 Schematic representation for the complex formation of partially phosphorylated PVA with Cu(II) ion.

この傾向は、リン酸化度の低いものほど顕著である。つまり、リン酸エステル部の立体障害が少ないために、Cu(II)イオンとビニルアルコール連鎖との錯体形成が容易になるためと考えられる。以上から、Fig. 6.8のスキームが推定される。すなわち、部分リン酸化ＰＶＡとCu(II)イオンは、pH<5では、Cu(II)イオンとビニルアルコール連鎖の-OH基部分との配位がまだ起こらないので(2)図のような、ポリマー中のリン酸基とCu(II)イオンが、主として分子内で八面体錯体をつくると考えられる。しかし、pHが高くなり配位しやすい1,3－グリコール基がCu(II)イオンの近くにあると、リン酸基と、-OH基が配位子交換したり、OH基が配位した、たとえば(3)図のような配位子混合錯体が主として分子内で形成される。リン酸化度が低く、Cu(II)イオンと1,3－グリコール残基との錯体が形成されるよ

うな条件が整うと、リン酸基とＣｕの結合は、切れてCu(II)イオンはＰＶＡと同様の錯体を形成することが予想される。

６・４　第６章のまとめ

部分リン酸化ポリ(-ビニルアルコール)(phos．ＰＶＡ)の、Cu(II)錯体を生成し、その性質について検討を行なった。その結果、Cu(II)-phos．ＰＶＡ錯体は、pH<5ではCu(II)イオンは、ペンダントであるリン酸基と八面体錯体を形成し、pH5──8でリン酸基とＰＶＡのOH残基と両方に配位した混合配位子型錯体となり、pH>11ではＰＶＡの1,3－グリコール位と配位子交換してCu(II)－ＰＶＡと同じ構造の錯体に変化することが結論された。

文　　献

1)　小沢隆美、北脇六郎：日化誌，2040 (1975)

2)　日本分析化学会北海道支部編，分析化学実験，化学同人，京都，1965,P.320

3)　F.Twall and S.T.Gill, J.Phys.Chem.,58,1128 (1954)

第７章　部分リン酸化ポリ(-ビニルアルコール)銅（ＩＩ）錯体の生成定数と熱力学的パラメーター

７・１　緒　　言

部分リン酸化ポリ(-ビニルアルコール)（phos．ＰＶＡ）を合成し、銅(II)イオンとの錯体生成反応における高分子配位子の影響について定性的な検討を、第６章で行なった。本章では、さらに錯生成を明らかにするために、Cu(II)-phos．ＰＶＡ錯体の生成定数と熱力学的パラメーターを求め、詳細な検討を行なった、これらの結果について述べる。

７・２　実　　験

７・２・１　試料

ポリ(-ビニルアルコール)（ＰＶＡ）は、日本合成化学（株）GLM-500($\overline{Pn}$=500)を完全けん化して使用した。その他の試薬は、市販特級品をそのまま使用した。

７・２・２　部分リン酸化ポリビニルアルコール（ｐｈｏｓ．ＰＶＡ）の合成

6・2・2と同様の方法により、phos.ＰＶＡを合成し、以下の実験に使用した。

７・２・３　Ｃｕ（ＩＩ）－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体の生成

6・2・3と同様の方法により生成した。

7・２・４　Ｃｕ（ＩＩ）－ｐｈｏｓ．ＰＶＡの生成定数の決定

phos.ＰＶＡのリン酸基とCu(II)イオンとの錯生成反応は、pH2---6の範囲では、Cu(II)イオン1個につき4個のH^+を放出して錯体生成することが、pH滴定および電子スペクトルな

どの結果から結論された。このことから、phos.ＰＶＡのリン酸基とCu(II)イオンの錯生成平衡を(1)──(4)式のように仮定し、Bjerrum-Gregorの方法[1]により錯生成定数を求めた。ここでHLは、ＰＶＡ中の一つのリン酸基を意味している。

$$HL + Cu^{2+} \overset{b_1}{\rightleftharpoons} CuL^{+} + H^{+} \qquad (1)$$

$$HL + CuL^{+} \overset{b_2}{\rightleftharpoons} CuL_2 + H^{+} \qquad (2)$$

$$HL + CuL_2 \overset{b_3}{\rightleftharpoons} CuL_3^{-1} + H^{+} \qquad (3)$$

$$HL + CuL_3^{-} \overset{b_4}{\rightleftharpoons} CuL_4^{-2} + H^{+} \qquad (4)$$

(1)──(4)式によりBjerrumの生成関数$\bar{n}$は(5)式のようになる。

$$\bar{n} = \frac{b_1\left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right) + 2b_1b_2\left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right)^2 + 3b_1b_2b_3\left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right)^3 + 4B\left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right)^4}{1 + b_1\left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right) + b_1b_2\left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right)^2 + b_1b_2b_3\left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right)^3 + B\left(\frac{[HL]}{[H^+]}\right)^4} \qquad (5)$$

それとは別に、電気的中性の原理、質量作用の法則から[HL]を求め、pH曲線上の各点から$\bar{n}$と-log([HL]/[H$^+$])を決定し、ScatchardのQプロット[2]より、(6),(7)式に従ってb_1---b_4をそれぞれ求めた。

$$\lim_{\bar{n}\to 0}\frac{d\ In\ Q}{d\bar{n}} = 3(b_2-b_1)/4b_1 \qquad (6)$$

$$\lim_{\bar{n}\to 4}\frac{d\ In\ Q}{d\bar{n}} = 3(b_4-b_3)/4b_3 \qquad (7)$$

ここで、行なったすべての条件下で、Cu(II)-phos.ＰＶＡ錯体の生成曲線は、$\bar{n}$値が4に収

れんする傾向にあり、リン酸基は、2つのH^+を放出することが予想される。この生成曲線のScatchardのQプロットは、いずれもよい直線関係を示し、先の(6),(7)式を満足させることができた。更に、Henderson-Hasselbach式により、滴定曲線からポリマー側鎖の酸解離定数を求め、この値を用いて濃度安定度定数k_1—k_4を決定した。

7・3　結果　と　考察

7・3・1　Cu（II）－phos．PVA錯体の生成定数

Table 7.1 Formation constants of the Cu(II)-phos.PVA complex[a].

X[b]	log k_1	log k_2	log k_3	log k_4	log K
NO_3^-	4.23	3.81	5.36	4.94	18.34
Cl^-	4.35	3.91	5.22	4.78	18.26
SO_4^{2-}	3.75	3.33	4.88	4.46	16.42

a) phos.PVA,6.13X10^{-2}mol/l;Cu^{2+},2.23X10^{-2}mol/l;degree of phosphorus,43mol%;μ=0.1(KCl);25° C;pH,8.5 b) Counter anion

Table 7.1には、7・2・4の方法によって求めたCu(II)-phos.ＰＶＡ錯体逐次安定度定数k_1---k_4を、まとめて示したものである。logk_1よりlogk_2は、わずかに低下するが、すべての系でlogk_3,logk_4の方が大きな値となり、分子内キレート効果によって錯体の安定度が増すことが認められる。全安定度定数logKは、Cu(II)の対イオンの種類によってNO_3^->Cl^->SO_4^{2-}の序列となり、既に報告されたポリマーのCu(II)錯体系の場合と同じ傾向にある。[3] Fig. 7.1は、Cu(II)イオンと配位子のモル比を変化させた錯体系で逐次安定度定数をCu(II)と配位子の比率に対してプロットしたものである。logk_1,logk_2は、あまり変化しないが、logk_3,logk_4値は、この比が増加し、Cu(II)イオンの配位密度が増すと低下する傾向にある。これは、ＰＶＡ鎖にかさばりの大きいリン酸基が結合したために分子内キレー

ト生成が阻害されること、および、未配位リン酸が解離し、その負電荷が陰イオン性錯体の生成を静電的に阻害するためと考えられる。

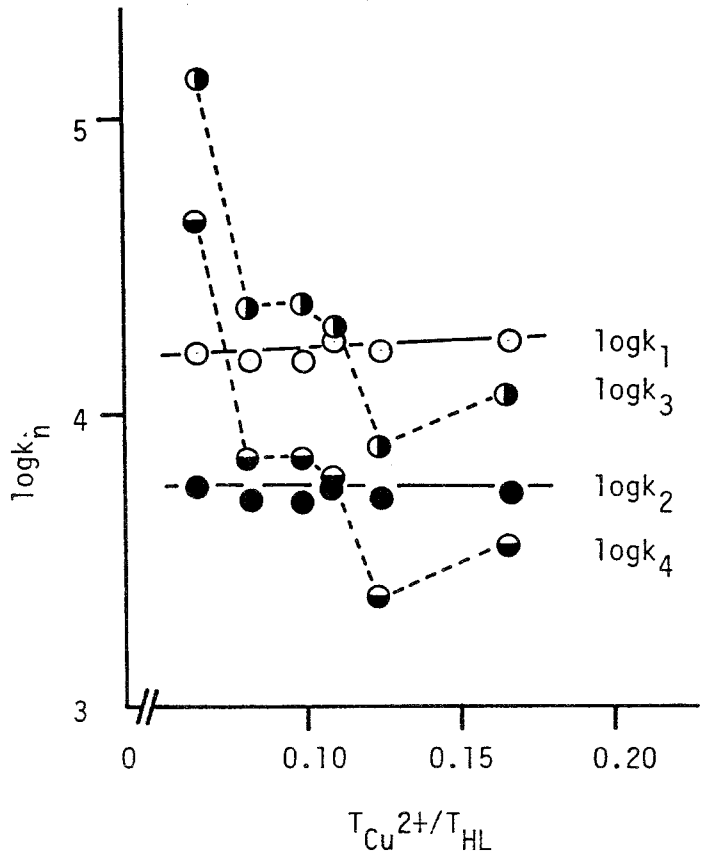


Figure 7.1 Relation between $\log k_n$ and TCu^{2+}/THL for Cu(II)-phos.PVA systems ; phos.PVA,9.87×10^{-2}mol/l—5.84×10^{-2}mol/l; $CuCl_2$,2.23×10^{-2}mol/l; μ = 0.1; 25° C; degree of phosphorus,45mol%; pH, 8.5.

Table 7.2 Formation constants of the Cu(II)-phos.PVA complex[a].

Degree of phosphorus (mol%)	log k_1	log k_2	log k_3	log k_4	log K
10	2.51	2.16	5.97	5.62	16.26
23	3.12	2.72	6.52	6.12	18.48
33	4.01	3.59	6.87	6.45	20.92
43	4.35	3.94	5.57	5.16	19.02

a) phos.PVA,6.13×10^{-2}mol/l;$CuCl_2$,5.11×10^{-3}mol/l;25° C;μ=0.1(KCl) pH,8.5;Cu^{2+}/HL,1/12.

Table 7.2は、配位子と金属イオンのモル比を12:1として、リン酸化率の異なったphos.ＰＶＡを用い、その錯体系の逐次安定度定数を示したものである。$logk_1$,$logk_2$値は、ポリマー中のリン酸化度が高くなると、わずかに増す傾向もみられるが、$logk_3$,$logk_4$値は、低下している。これは、Cu(II)イオンと負に荷電したリガンドとの錯生成であるためにポリマー鎖の負電荷が増し、静電的に錯生成しにくくなるためと思われる。配位子と金属イオンのモル比を6:1とした場合も同様な傾向が見出された。

7・3・2　Cu（II）－phos．ＰＶＡ錯体の全安定度定数におよぼすイオン強度の影響

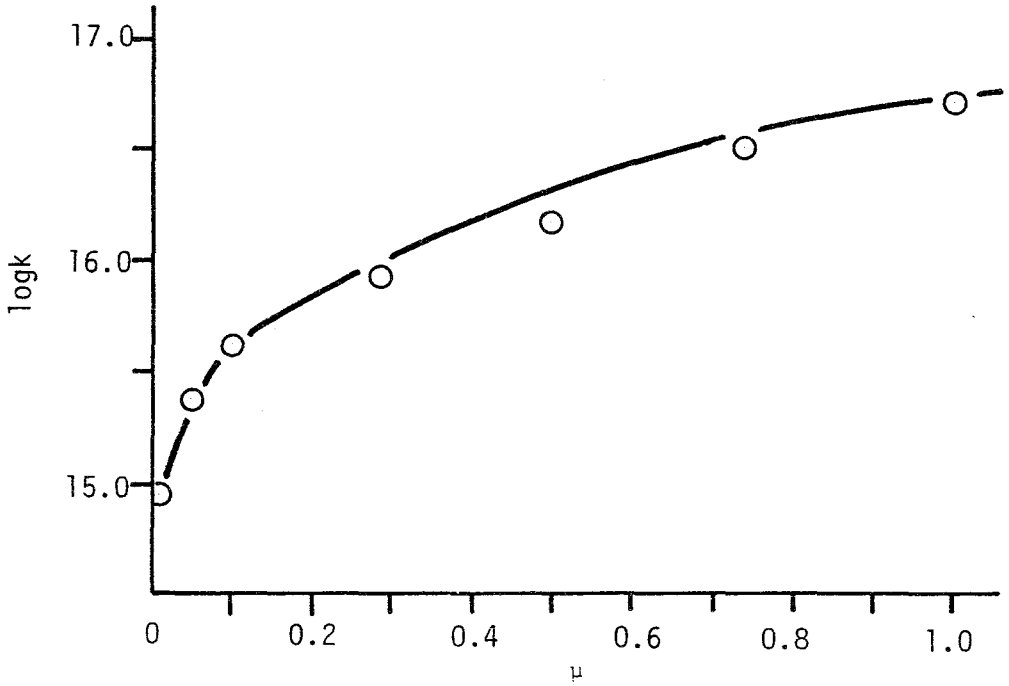


Figure 7.2 Relation between logK and for Cu(II)-phos.PVA systems: phos.PVA,6.13X10^{-2}M; $CuCl_2$,1.23X10^{-2}M; TCu^{2+}/THL,1/6; μ= 0.01——1; 25° C; degree of phosphorus ,45mol%.

Fig. 7.2は、リン酸化度45mol%のCu(II)-phos.ＰＶＡ錯体の全安定度定数Kに及ぼす系のイオン強度の影響を示したものである。系のイオン強度が増加するとKは著しく増大し、

錯体が安定化し、錯生成に、高分子連鎖に結合した、側鎖リン酸アニオンによる負の静電場が大きく関与していることがわかる。

7・3・3　Cu（II）－phos．PVA錯体の熱力学的パラメーター

Table 7.3 Thermodynamic parameters for the Cu(II)-phos.PVA system[a].

$\log k_1^\circ$	$-\Delta G_1^\circ$	$-\Delta H_1^\circ$	ΔS_1°	$\log k_2^\circ$	$-\Delta G_2^\circ$	$-\Delta H_2^\circ$	ΔS_2°
	(kcal/mol)		(e.u.)		(kcal/mol)		(e.u.)
4.95	6.75	-2.31	30.40	4.63	6.31	-2.51	29.60
$\log k_3^\circ$	$-\Delta G_3^\circ$	$-\Delta H_3^\circ$	ΔS_3°	$\log k_4^\circ$	$-\Delta G_4^\circ$	$-\Delta H_4^\circ$	ΔS_4°
	(kcal/mol)		(e.u.)		(kcal/mol)		(e.u.)
6.39	8.71	16.69	-26.78	5.97	8.13	15.30	-24.06
$\log K^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta H^\circ$	ΔS°				
	(kcal/mol)		(e.u.)				
21.9	29.9	27.17	9.16				

a) Degree of phosphorylation=43mol%. phos.PVA,6.13×10^{-2}M;$CuCl_2$,6.13×10^{-3}M; Cu^{2+}/HL,1/10; μ=0.1(KCl);pH,8.5

Table 7.3は、配位子と金属イオンのモル比が10:1で、リン酸化率の43mol%のphos．ＰＶＡとCu(II)イオンの錯体生成に対する熱力学的諸定数である。配位結合の目安となるΔH値は、第1,第2配位の段階では正であるが、第3,第4段階では負となり、第3,第4段階で配位結合が安定化される傾向にある。この効果は、ΔS値からも説明される。ΔS値は、第1,第2段階では、Cu(II)イオンの水和水や、配位するポリマー近傍の水が失われるために正となるが、第3,第4段階では負となり、分子内キレート生成によって分子の自由度が低下している。ここでも、分子内キレート効果により錯体が安定化されることが観察された。しかし、その効果は、大きなリン酸基が側鎖に存在するための立体障害、強い静電場効果によってCu(II)-ＰＶＡの場合より小さいものと思われる。Cu(II)-phos．ＰＶＡ錯体は、分

子内キレート効果により錯体が安定化していると思われるが、また、側鎖のリン酸基による立体障害、静電場効果も観察された。ここで見出された、ＰＶＡ中のリン酸基と、1,3-グリコール連鎖でpHを変えることにより、Cu(II)イオンの配位部位が変わること、つまり、このCu(II)-高分子錯体のポリマー鎖の環境による配位構造の変化は、触媒機能を期待する上でも興味深いものと思われる。

７・４　第７章のまとめ

部分リン酸化ポリビニルアルコール(phos.ＰＶＡ)とCu(II)イオンとの錯生成を行ない、生成定数と熱力学的パラメーターを求めた。その、結果、ΔH値は、第1,第2配位段階では正、第3、第4段階で負となり、第3,第4段階で配位結合が安定化されていることがわかった。ΔS値も、第3,第4段階で負の値となり、分子内キレート効果による錯体の安定化が明らかとなった。また、側鎖のリン酸基による立体障害、静電場効果も観察された。

文　　献

1) H.P.Gregor,L.B.Luttinger and E.M.Loebl,J.Phys.Chem.,59,34(1955)

2) J.Edsall,J.Am.Chem.Soc.,76,3053(1954)

3) 北条舒正、白井汪芳、化学総説、No.17,183(1977)

第８章　部分リン酸化ポリ(-ビニルアルコール)－Ｎｉ（ＩＩ）錯体の難燃性

８・１　緒　　言

一般に難燃剤として、現在使用されている元素は、周期律表のＶ族であるN,As,Sb,Biなどの固相制御を中心としたものと、Br,Clなどの気相制御を中心としたハロゲンである。その中でも、固相制御による難燃抑制を主眼とする無機および有機リン化合物は、セルロースから各種合成高分子に至る広い範囲で研究されている。[1)--3)]勝浦らは、リン酸化ＰＶＡ（リン酸化率5.2mol%）が難燃性ポリマーであることを以前報告している[4)]。筆者は、第五章で述べたように、リン酸基を30mol%導入した高リン酸化ポリビニルアルコール（phos．ＰＶＡ）を合成し、そのCu(II)錯体の生成について検討を行なった[5)]。本章では、phos．ＰＶＡの金属錯体が、難燃性ポリマーとして有効なものか、ＴＧＡ（熱重量分析）、ＤＴＡ（示差熱分析）及びミクロバーナーによる45度傾斜の燃焼試験等を行なった。これらの結果について述べる。

８．２　実　　験

８・２・１　高リン酸化ポリビニルアルコール（ｐｈｏｓ．ＰＶＡ）の合成

６・２・2で述べたように、ジシアンジアミド、尿素、リン酸、ＤＭＦ法により、30mol%リン酸化したＰＶＡを合成した。

８・２・２　金属－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体フィルムの調製

８・２・1で合成したphos．ＰＶＡ溶液2.0X10^{-1}mol/l（繰り返し単位-[CH_2-CH(OH)]$_{0.7}$-[CH_2-(OPO_3H_2)CH]$_{0.3}$-としてモル数（T_{HL}）算出）の10mlに対して金属イオンのモル比（TMt^{2+}/THL）が0---20になるように、2.0X10^{-2}mol/lの金属塩水溶液を混合し、0.1N-KOHを滴下、pHを3以上に調製する。これをセロファンチーブに入れ、純水で十分に透析した後、風乾して濃縮する。これを、キャスティング法にてフィルムとした。

８・２・３　金属－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体フィルムの熱重量分析（ＴＧＡ）及び示差熱分析（ＤＴＡ）

金属錯体フィルムを、一週間真空デシケーター中で乾燥し、約5mgを切り取って理学電機（株）ThermoflexTG-DTAにて、空気中10° C/minの昇温速度で、ＴＧＡ、ＤＴＡの測定を行なった。

８・２・４　金属－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体で処理した綿布の燃焼試験

金属－phos．ＰＶＡ錯体溶液に、綿布を、室温で一時間浸し、脱液後風乾した。その後、シリカゲル入りデシケーター中でconditioning後、ミクロバーナーによる45度傾斜の燃焼試験を行なった。

８・３　結果　と　考察

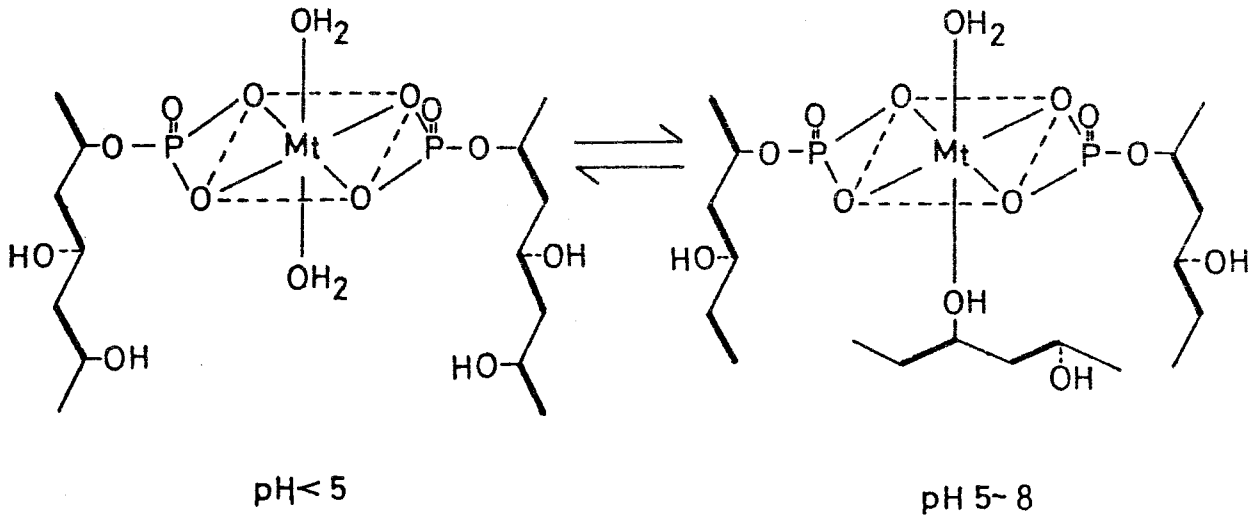


Figure 8.1 Schematic representation for the complex formation of partially phosphorylated PVA with Mt(II) ion.

第６章の部分リン酸化ポリビニルアルコールとCu(II)イオンの錯生成の検討より、金属イオンがリン酸基に配位した高分子金属錯体Fig. 8.1が得られることがわかっている。そこで、以下の実験を行なった。

８・３・１　金属－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体フィルムの熱重量分析

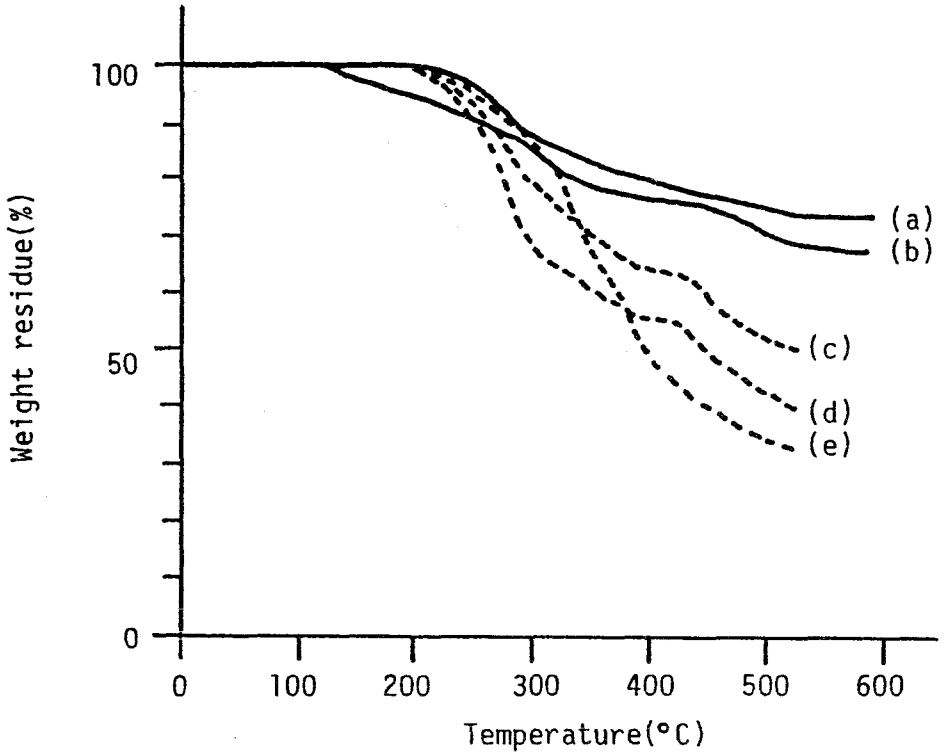


Figure 8.2 TGA curves of Ni(II)-phos.PVA,phos.PVA and PVA films. (a) Ni(II)-phos.PVA,degree of the phosphorated(30mol%), (b) phos.PVA (30mol%), (c) phos.PVA(5.2mol%), (d) phos.PVA(2.3mol%), (e) PVA, rate of heating = 10° C/min in air. (c),(d),(e):K.Katsuura et al., Sen-i Gakkaishi, 24,378(1968)

Fig. 8.2は、Ni(II)-phos．ＰＶＡ錯体系(a)、phos．ＰＶＡ系(b)とリン酸化率5.2mol%、2.3mol%のＰＶＡ系(c)、(d)とＰＶＡ単独系(e)の600° ＣまでのＴＧＡ曲線を比較して示したものである。筆者が合成したリン酸化率の高いNi(II)-phos．ＰＶＡ(a)及びphos．ＰＶＡ(b)の残存量が、リン酸化率5.2mol%(c)、2.3mol%(d)の場合より、かなり高いことがわかる。

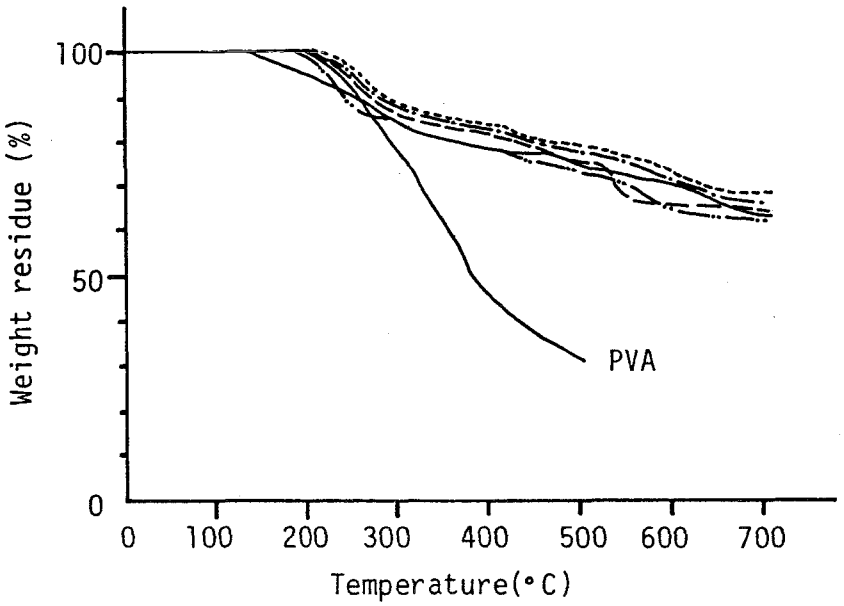


Figure 8.3 TGA curves of Mt(II)-phos.PVA films:-----,Ni(II)-phos. PVA;—·—·—;Zn(II)-phos.PVA;———,phos.PVA;—··—··,Mn(II)-phos.PVA; — — —,Cu(II)-phos.PVA; rate of heating = 10° C/min in air.TMt^{2+}/THL = 0.125.

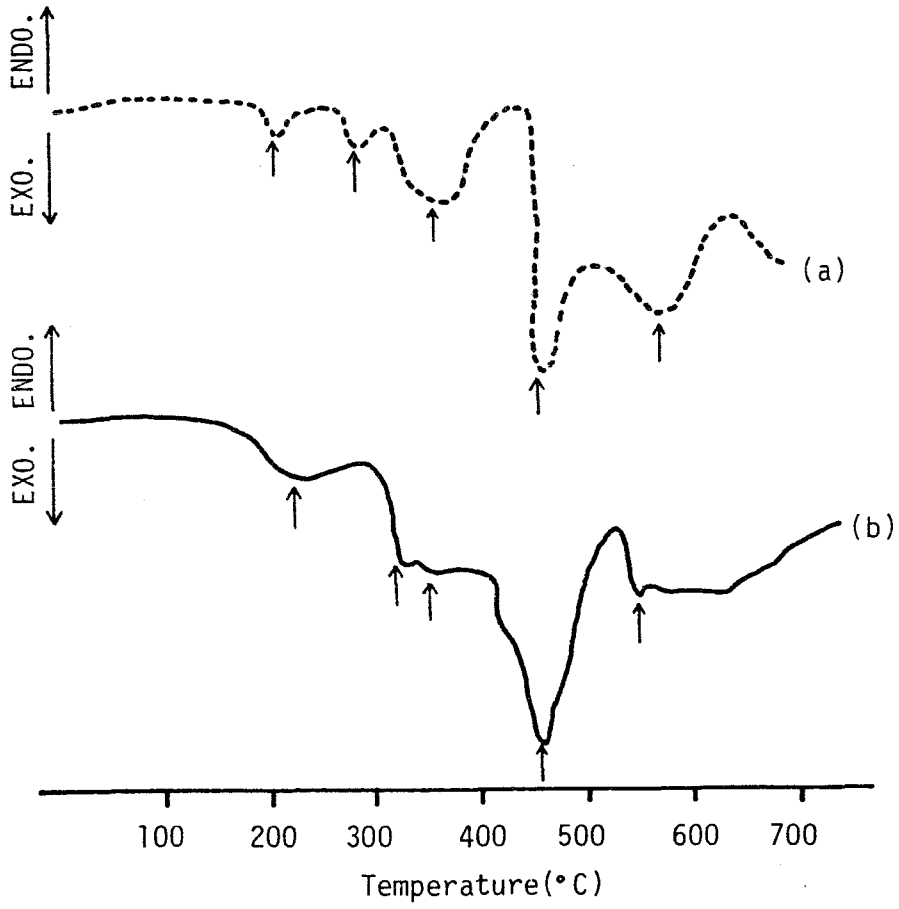


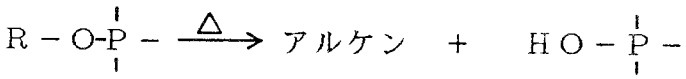
Figure 8.4 DTA curves of phos.PVA(a) and Ni(II)-phos.PVA(b) rate of heating = 10° C/min in air.

次に、phos．ＰＶＡと各種の遷移金属による錯体フィルムの熱安定性を調べたのが、Fig. 8.3である。金属イオンとリガンドのモル比は、いずれも0.125（$T_{Mt^{2+}}/T_{HL}=1/8$）で行なった。図には、Co(II)-phos．ＰＶＡ錯体は示していないが、金属の種類により、Ni>Zn>Co>Cu>Mnの順で残存量が大きい値を示した。その中で、Ni(II)-phos．ＰＶＡ錯体系及びZn(II)-phos．ＰＶＡ錯体系が700°Cで非常に高い残存率を示した。特に、Ni(II)-phos．ＰＶＡ錯体は、1000°Cで73.8%が残ることがわかった。

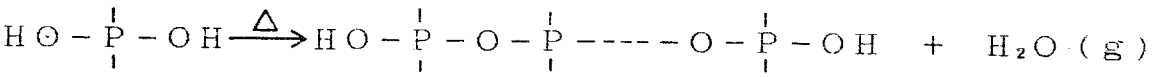
８・３・２　Ｎｉ（ＩＩ）－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体フィルムの示差熱分析

Fig. 8.4は、phos．ＰＶＡ系(a)とNi(II)-phos．ＰＶＡ錯体系(b)の700°CまでのＤＴＡ曲線を比較して示したものである。多くのリン酸変性ポリマーと同様に空気中では発熱ピークのみが観察されている。また、Ni(II)イオンを添加した系(b)では、350°C,550°C付近の発熱ピークが低温側にシフトしている。このことより、リン酸の酸化的脱離がおこり、リン酸－メタリン酸－ポリメタリン酸と順次分解するLyonsらのメカニズム[6]及びHigginsらの行なったリン酸n－ブチル及びその塩類の熱分解の結果[7]と同様の反応が起こっていると考えられる。

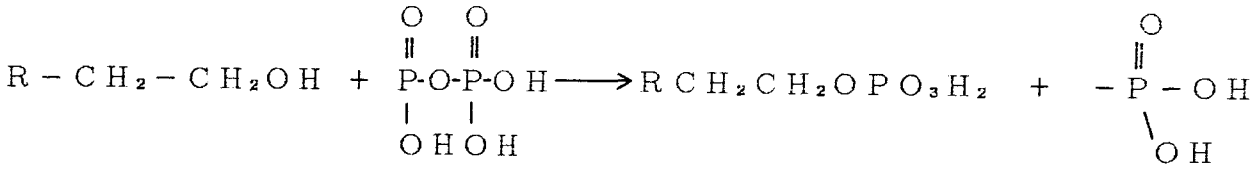
つまり、ポリリン酸のできる機構は、

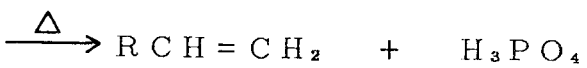


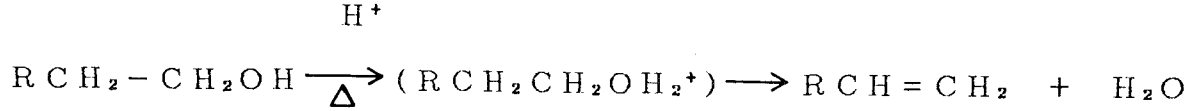
のように分解し、生じたリン酸成分は、引き続いて次式のように重合する。



このポリリン酸は、揮発性が小さく、活性の強い無機酸であるため







のような、経路を促進している。

ポリメタリン酸は、強力な脱水作用を有し、ＰＶＡの炭化反応の触媒となり、水、炭酸ガスの発生及び炭化反応を促進していると考えられる。また、この過程での、共存する金属錯体の関与が考えられる。

８・３・３　Ｎｉ（ＩＩ）－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体フィルムの熱分解活性化エネルギー

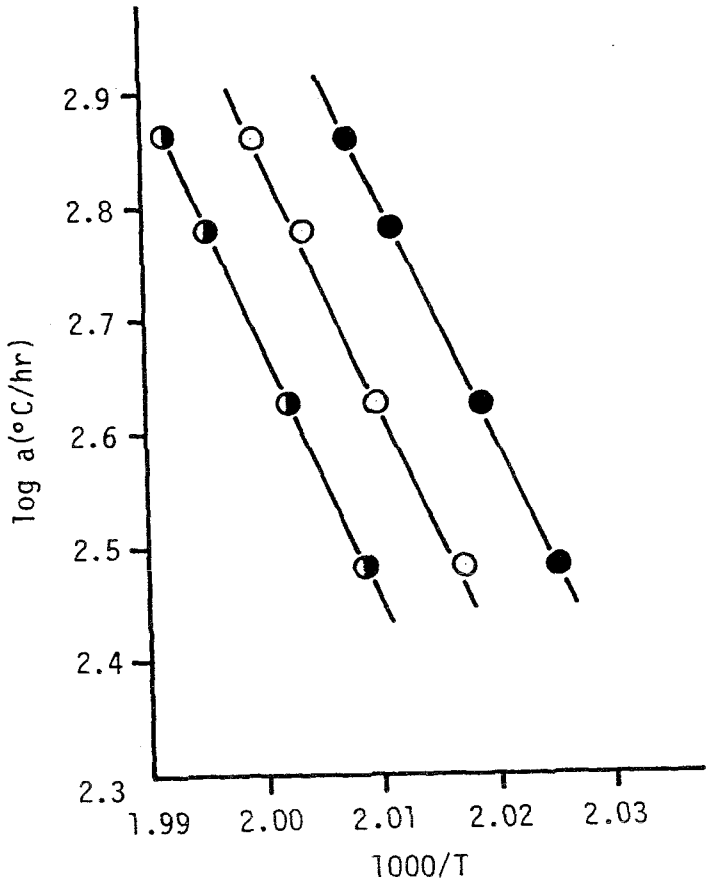


Figure 8.5 The plots of logarithms of heating rate vs. reciprocal absolute temperature for indicated conversions of the decomposition of Ni(II)-phos.PVA: TNi^{2+}/THL= ◑,0.2; ○,0.125; ●,0.1.

Ni(II)-phos.ＰＶＡ錯体フィルム系において、$T_{Ni^{2+}}/T_{HL}$ のモル比を変化させ、昇温速度を5°C/minから12°C/minまで変化させた系で熱重量分析を行なったのが、Fig. 8.5である。絶対温度の逆数に対して、昇温速度の対数をプロットする小沢の方法[8)]を使用し、活性化エネルギーを求めた。Table 8.1はNi(II)イオンとリガンドのモル比を0──2まで変化させた場合の分解開始温度、分解終了温度、残存量及び熱分解反応のおもな活性化エネルギー

Table 8.1 Thermal decomposition of Ni(II)-phos.PVA films.

$TNi^{2+}/THL^{a)}X10$	Beginning of degradation(° C)	End of degradation(° C)	Residual weight(%)	$TNi^{2+}/THLX10$	Activation energy	
					1st	2nd(Kcal/mol)
0	216	594	65.9	0	89.0	70.8
0.65	225	580	67.1	0.65	89.3	71.5
0.83	227	607	68.8	0.83	89.5	105.4
1.00	240	630	67.4	1.00	95.9	110.8
1.25	240	512	73.8	1.25	98.7	57.5
2.00	285	544	72.7	2.00	98.0	32.0

a) Ratio of the total concentration of Ni(II) ions to the concentration of ligand.

b) Heating rate = 5° C/min——12° C/min, in air.

Table 8.2 The influence of metals on the burning behavior of cotton fabrics treated by Mt(II)-phos.PVA

Metal[a)] Mt(II)	Adsorption of metal(mg/g fabric)	Heating time (s)	After flame (s)	After glon (s)	Metal Mt(II)	Char length (cm)	Char area (cm^2)
Mn	11.9	5	0	0	Mn	5.7	18.0
Co	10.6	5	0	0	Co	12.8	45.0
Ni	11.2	5	0	0	Ni	4.0	13.6
Cu	11.0	5	35.2	3	Cu	25.0	375.0
Zn	10.3	5	0	0	Zn	5.9	20.1

a) $TMt^{2+}/THL = 0.125$

Table 8.3 The influence of molar Ni^{2+}/phos. PVA ratio on the burning behavior of cotton fabric treated by Ni(II)-phos.PVA

TNi^{2+}/THLX10	Adsorption (mg/g)	Heating time (s)	After flame (s)	After glon (s)	Char length (cm)	Char area (cm^2)
Untreated cotton	0	5	28	19	25.0	375.0
phos.PVA	10.9	5	0	0	7.1	27.0
0.67	12.1	5	0	0	6.2	37.8
0.83	12.0	5	0	0	4.7	14.7
1.00	12.1	5	0	0	4.4	13.9
1.25	11.2	5	0	0	4.0	13.6
2.00	11.9	5	0	0	5.6	16.4

をまとめて示したものである。Ni(II)イオンの含有量の増加に伴って初期の分解温度は、216°Cから285°Cまで高温側へ移動し、残存量は、Ni(II)イオンとリガンドのモル比が1/8のとき73.8%と大きな値となっている。第1段の活性化エネルギーは、Ni(II)イオンの濃度が増加するにつれて大きな値を示し、$T_{Ni^{2+}}/T_{HL}$ =1/8のとき最大値に達しており、残存量とNi(II)イオン含有量との相関性がみられる。

８・３・４　金属－ｐｈｏｓ．ＰＶＡ錯体で処理した綿布の燃焼試験

次に、繊維製品への難燃加工用樹脂として可能か、ミクロバーナーによる45度傾斜の燃焼試験を行なった。Table 8.2は、phos.ＰＶＡの各種金属錯体溶液で処理した綿布の吸着量、残炎時間、残じん時間、炭化長、及び炭化面積を、まとめて示したものである。これらの、金属-phos.ＰＶＡ錯体系で処理した綿布においても、Ni(II)錯体系で処理したものが、最も良好な結果を示している。同様の燃焼試験を、Ni(II)イオンの含有量を変化させたphos.ＰＶＡ錯体溶液で処理した綿布と、未加工の綿布及びphos.ＰＶＡ溶液のみで処理した場合を比較して、示したのが、Table 8.3である。未加工の綿布、phos.ＰＶＡのみで処理した綿布に比べ、Ni(II)-phos.ＰＶＡ錯体で処理した綿布は、残炎時間、残じん時間、炭化長、炭化面積において、いずれも向上がみられる。以上の結果より、Metal-phos.ＰＶＡ錯体、特に、Ni(II)-phos.ＰＶＡ金属錯体は、綿の難燃用樹脂加工剤として、有効であることがわかった。

８・４　第８章のまとめ

各種の二価金属イオンと高リン酸化ポリビニルアルコール(phos.ＰＶＡ)による高分子金属錯体を合成し、ＴＧＡ（熱重量分析）と、ＤＴＡ（示差熱分析）の測定を行なった。これらの錯体フィルムの700°Cにおける残存量は、Ni(II)>Zn(II)>Co(II)>Cu(II)>Mn(II)の順になった。中でも、Ni(II)-phos.ＰＶＡ錯体系は、1000°Cで、73.8%という最も高い残存量を示した。この結果は、Lyonsが以前報告した、リン酸→メタリン酸→ポリメタリン酸と順次反応するメカニズムと同様の反応[6]が、進行していると考えられる。この過程で

metalが関与し、ＰＶＡの炭化を促進しているものと思われる。更に、Metal-phos.ＰＶＡ錯体で処理した綿布のミクロバーナーによる45度傾斜の燃焼試験も行ない、Ni(II)-phos.ＰＶＡで処理した綿布が、難燃性を示した。

文　　献

1) W.Kuchen,H.Buchwald,Angew.Chem.,68,791(1956)

2) B.P.Block,J.Simkin and L.R.Ocone,J.Am.Chem.Soc.,84,1794(1962)

3) I.N.Einhorn,Fire Res.Abstr.Rev.,13,236(1971)

4) 黒瀬彰男、杉山勝雪、白井汪芳、林貞男、北条舒正、高分子論文集、37,657(1980)

5) 勝浦嘉久次、繊維学会誌、24,378(1968)

6) J.W.Lyons,J.Fire Flammability,1,302(1970)

7) C.E.Higgins,J.Org.Chem.,30,3173(1965)

8) T.Ozawa,Bull.Chem.Soc.Jpn.,38,188(1965)

第９章　金属フタロシアニンホルムアルデヒド縮合樹脂の熱安定性

９・１　緒　　言

フタロシアニンポリマーは、種々の機能を有しており、スタッキングしたポリフタロシアニンによる半導体[1]、フタロシアニン化合物のLangmuir-Blodgett 膜によるガスセンサー[2]、フタロシアニンの共重合体による有機光半導体[3]などが、すでに合成されている。これらのポリマーの熱安定性については、フタロシアニン自身の芳香族特性を利用し、すでに研究されている[4]。フタロシアニンポリマーには、次の６つのタイプがある。(1)中心金属ー金属結合(スタッキング)による低次元ポリマー　(2)架橋配位子による低次元ポリマー　(3)1,2,4,5-tetracyanobenzeneのような二官能分子物質より出発して重合したフタロシアニン　(4) 金属フタロシアニンモノマーの付加重合または、縮重合したポリマー　(5)金属フタロシアニンが配位したポリマー　(6)金属フタロシアニンが共有結合で結合したポリマー。熱安定性フタロシアニンポリマーは、タイプ(3)と(4)の方法で最も多く合成されている。最近、金属フタロシアニンを含有した熱安定性ポリマー、たとえば、ポリイミド[4]、ポリベンズイミダゾール[5]、エポキシ化したノボラック樹脂[6]などいくつかの報告がされている。また、我々は、数種の水溶性金属フタロシアニンtetramethylolamide誘導体の合成と、メチロール尿素との縮合について最近報告した[7]。この章では、金属フタロシアニンtetramethylolamide誘導体からの新しいタイプのホルムアルデヒド縮合樹脂の合成と熱安定性について述べる。

９・２　実　　験

９・２・１　試料

[Tetrakis(methylolamido)phthalocyaninato] 金属錯体(1a-1d,M=Al(III),Co(II),Ni(II),Cu(II))の合成と精製は、以前報告した方法[7]により行なった。ジメチロール尿素、その他の試薬は、市販分析用試薬を、そのまま使用した。

９・２・２　測定

IRスペクトルの測定は、KBr法により、JASCO IR-A302スペクトロメーターを使用した。X線回折写真は、理学電機Geigerflexを使用した。電子スペクトルは、JASCO UVIDEC-505 UV/VISデジタルスペクトロメーターで測定した。熱分析測定には、理学TG-DSC CN8085EIとPTC-10Aを使用した。昇温速度は、10°C/min 大気中で行なった。金属フタロシアニン含有樹脂の金属分析は、日立170-70ゼーマン原子吸光スペクトロメーターにより計算した。

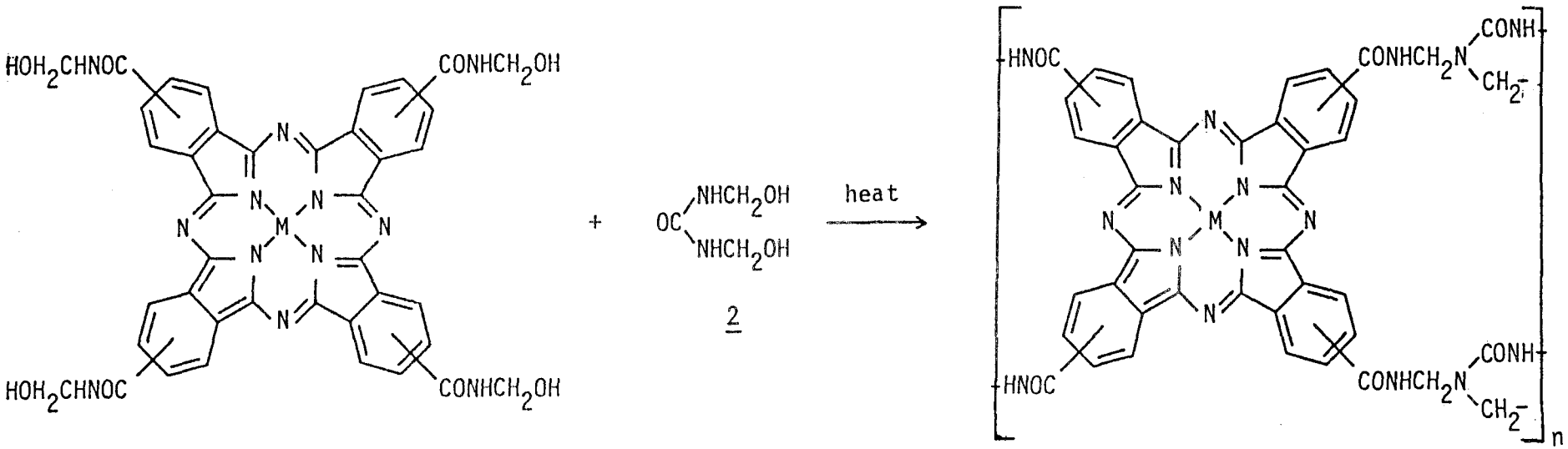
９・２・３　縮合反応

60mlの水に、0.54g(0.63mmol)の1cと2g(16.7mmol)のジメチロール尿素を溶解した。さらに、大気中、80°Cで加熱し、10mlまで濃縮する。残留した粘調溶液を、120°Cで10時間、続いて150°Cで1日加熱し、硬化させた。methylolamide金属フタロシアニン(M=Al(II),Co(II),Cu(II))を含有した尿素樹脂と、Ni(II)の含有量を変化させた種々の尿素樹脂を、同様の方法で合成した。

９・３　結果　と　考察

1a-1dを、共有結合で含有した、尿素ーホルムアルデヒド縮合樹脂は、1a-1dの水溶液とジメチロール尿素を、120°Cで10時間続いて150°Cで約1日加熱することにより得られる。この混合溶液のゲル化は、室温中、縮合触媒として塩化アンモニウムを加えると進行する。これらの尿素樹脂は、金属光沢のある、青緑色をしている。methylolamido金属フタロシアニン($MPc(MA)_4$)を含有した尿素樹脂の合成スキームを、Scheme 1 に示した。

Scheme 1



2

	M
1a	Al(III)
1b	Co(II)
1c	Ni(II)
1d	Cu(II)

	M
3a	Al(III)
3b	Co(II)
3c	Ni(II)
3d	Cu(II)

これらの樹脂の完全な確認は、ほとんどの溶媒に不溶のため困難である。ホルムアルデヒド縮合反応は、IRスペクトルを使用し検討した。

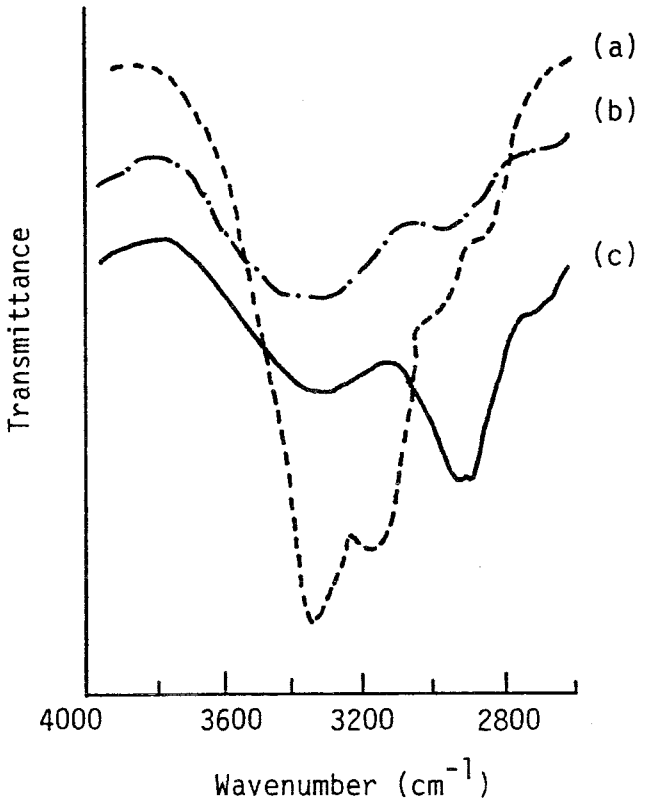


Figure 9.1 IR spectra of dimethylolurea (a), Co(II)Pc(MA)$_4$ (b), and Co(II)Pc-urea resin (c).

Fig. 9.1に、ジメチロール尿素(a),Co(II)Pc(MA)$_4$(b),およびCo(II)Pc-尿素樹脂(C)の、4000から2600cm^{-1}間のIRスペクトルを示した。縮合尿素樹脂の形成が、Co(II)Pc(MA)$_4$とジメチロール尿素における3300cm^{-1}付近のO-H伸縮振動に基づく吸収バンド強度の減少と、2900cm^{-1}付近の、ポリマー中のメチレン基C-H伸縮振動の発現により、確認された。X線回折写真は、典型的なアモルファスパタンを示した。このことは、フタロシアニン環の単一分散を示している。

Fig. 9.2は、Ni(II)Pcを含有した尿素樹脂の反射スペクトルを示したものである。3cとジメチロール尿素の混合水溶液の吸収バンドは、608nm付近と、690nm付近のショルダーとして発現する。これは、配位子中心のNi-フタロシアニンのπ-π*遷移に起因している。π-π*遷移に基づく吸収スペクトルは、NiPc-尿素樹脂におけるNiPc含有量が21.3wt-%まで増加するにつれ、ブロードニングしている。ブロードニングしているスペクトル系は、約1μmのNiPc-尿素フィルムをガラス上に形成させ測定した。これは、ポリフタロシアニンの多結晶フィルムと同様のスペクトルである。

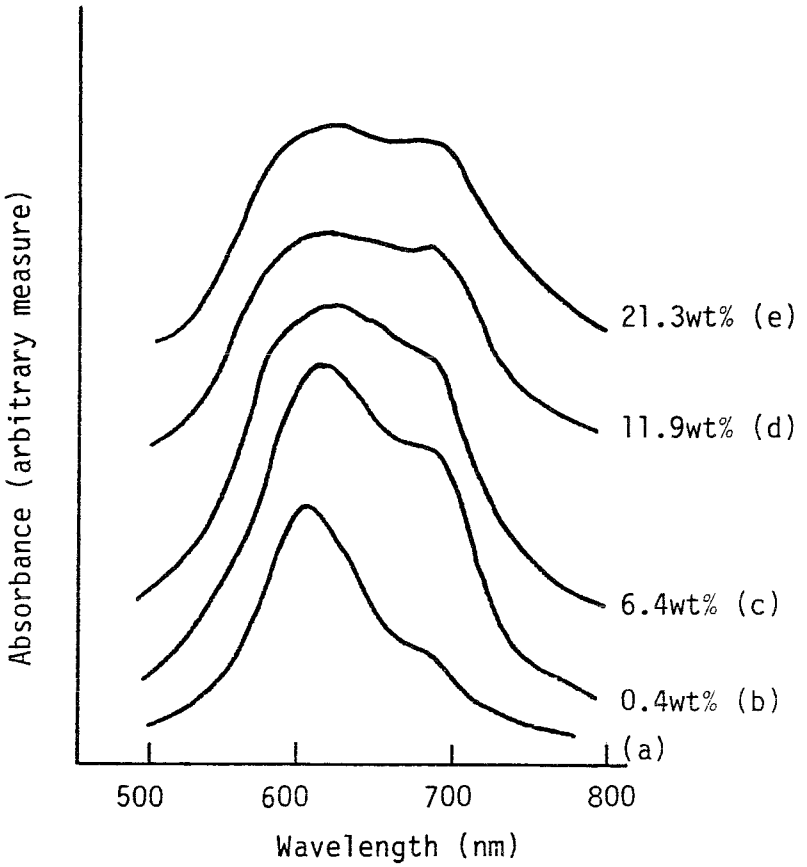


Figure 9.2 Reflection electronic spectra of urea resin containing various contents of NiPc, mixed solution of 3c and dimethylolurea (a), and thin-film of Ni(II)Pc-urea resin prepared on glass plate, the contents of Ni(II)-Pc (wt-%): 0.4 (b), 6.4 (c), 11.9 (d) and 21.3 (e).

MPcを含有した尿素縮合樹脂の熱安定性は、大気中、10°C/minの昇温速度で、熱重量測定(TG)により評価した。約1wt-%のMPc(MA)$_4$を含有したMPc-尿素樹脂(M=Al(III),Co(II),Ni(II),Cu(II))のTG曲線を、尿素樹脂と比較して、Fig. 9.3に示した。すべての樹脂で、200--300°Cで最初の重量減少が見られる。200°C付近で急速な減少が起こり、分解は、300-

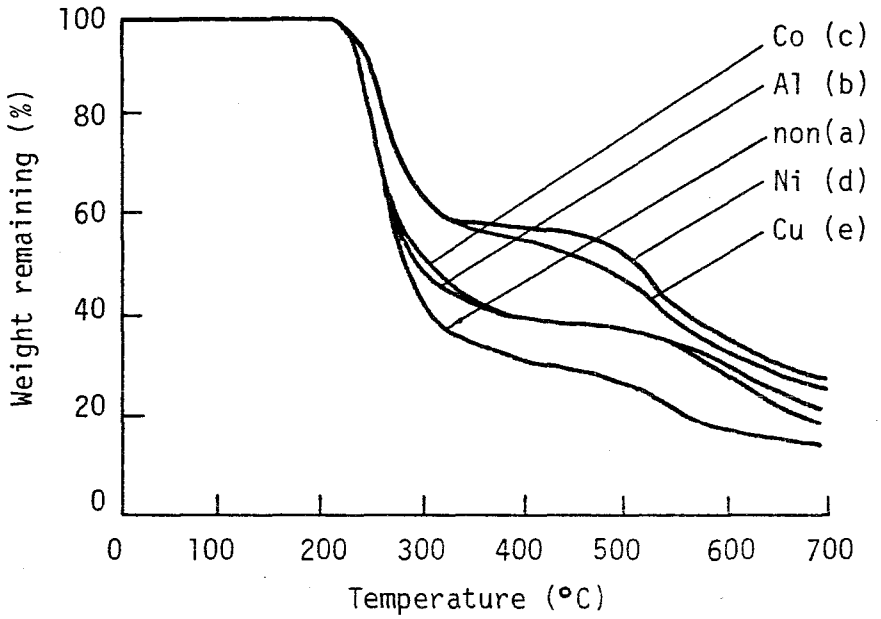


Figure 9.3 Dynamic thermogravimetric analytical curves of urea resin containing various MPc and original urea resin (a); M=Al(III) (b), Co(II) (c), Ni(II) (d) and Cu(II) (e).

-700°Cの広範囲にわたって見られる。第一段階領域では、示差熱分析(DTA)は、発熱ピークを示した。重量減少速度は、第二段階領域では、非常にゆっくりとしている。フタロシアニン中の金属イオンの種類と、重量減少速度には、明らか相関性が認められた。300°Cから500°Cでの減少速度は、Niが一番遅く、Cu,Co,Alの順になっている。この結果は、NiPcの共存により、尿素樹脂の耐熱性を、かなり改良できることを示している。次に、尿素樹脂の熱安定性に及ぼすNiPc含有率変化の影響について検討した。

Fig. 9.4に、大気中、NiPcの組成を変化させた4タイプのTG曲線を示した。第二段階の分解における重量減少速度は、縮合樹脂中のNiPc含有量に、依存している。

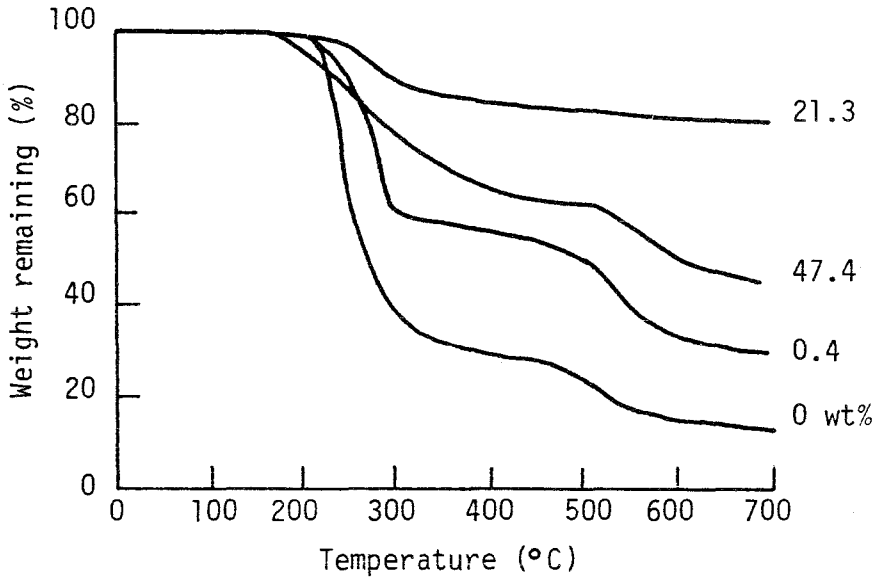


Figure 9.4 Dynamic thermogravimetric analytical curves of urea resin containing varying contents of NiPc: contents of Ni(II)-Pc (wt-%), 0 (a), 0.4 (b), 21.3 (c) and 47.4 (d).

600°Cにおける炭化率(%)と、これら樹脂中のNiPc含有率(%)との関係をFig. 9.5に示した。これらのデーターより、尿素樹脂中のNiPc含有量が21.3wt-%まで増加すると、炭化率も増加していることがわかる。このことは、硬い高分子構造のフタロシアニンが、熱分解に抵抗し、さらに、以前我々が報告した、別のNi(II)錯体[8]と同様に樹脂中のNiPcが、脱水素-炭化触媒として働いていることを示している。NiPcを21.3wt-%以上含有する樹脂の熱不安定化は、大きなフタロシアニン分子による立体障害で、不完全な重合体形成に起因している。NiPcを21.3wt-%含有した尿素樹脂が、大気中600°Cにおいて、82%という最も高

い炭化率を示した。これらの樹脂の熱安定性は、今まで知られている耐熱性ポリマーと比較してすぐれており、炎にさらした時、不燃性であり、溶解もしない。以上のことより、$NiPc(MA)_4$を共有結合で含有した尿素ホルムアルデヒド樹脂は、大気中で最もすぐれた熱安定性を示した。また、これらの物質は、ホルムアルデヒド縮合樹脂の耐熱性の改良に極めて有効である。

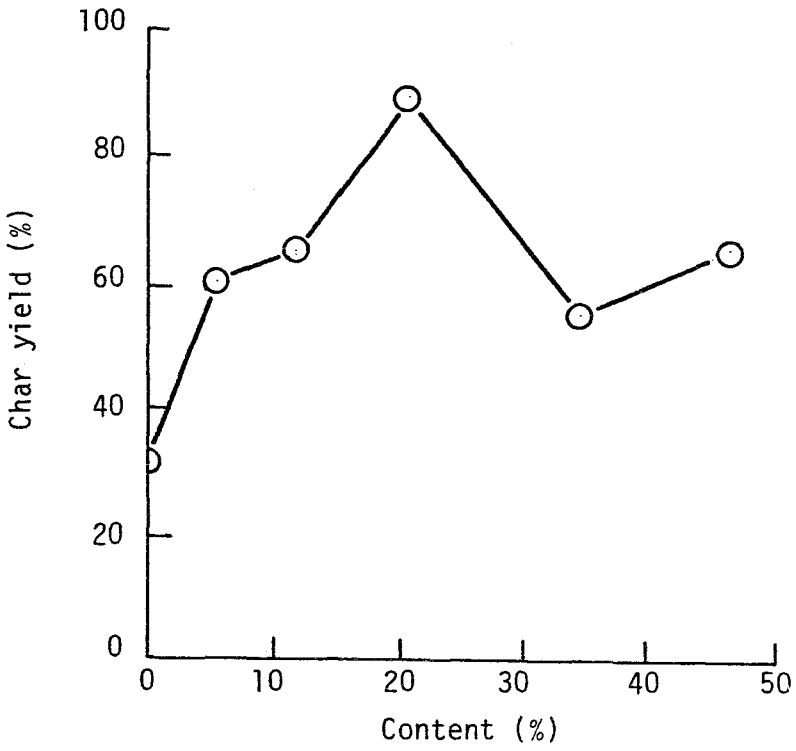


Figure 9.5 The dependence of the contents of NiPc in urea resin and char yield after thermal treatment at 600°C in air atmosphere.

9・4　第9章のまとめ

金属フタロシアニン(M=Al(III),Co(II),Ni(II),Cu(II))を、共有結合で含有した、新し

い尿素-ホルムアルデヒド縮合樹脂を、[tetrakis(methylolamide)phthalocyaninato]金属錯体とジメチロール尿素を水溶液中120°Cで10時間加熱、さらに150°Cで約1日加熱することにより、合成した。これらのポリマー構造は、IRスペクトルと反射スペクトルにより測定した。また、樹脂の熱安定性については、熱重量測定により評価した。Ni(II)-フタロシアニンを21.3wt-%含有した樹脂が、大気中600°Cにおける熱重量測定で82wt-%という非常に高い残存量を示し、最も良好な熱安定性を示した。

文　　献

1) C.J.Schramm,R.P.Scaring,D.R.Stojakovic,B.M.Hoffman,J.A.Ibers,T.J.Marks,. J.Am.Chem.Soc.,102,6702(1980).

2) S.Baker,G.G.Roberts,IEE PROCEEDING,130,Pt-1,No.5,260(1983).

3) R.O.Loutfy,Yuh-han Shing,D.K.Murti,Solar Cells,5,331(1982).

4) H.Shirai,K.Kobayashi,Y.Takemae,N.Hojo,O.Hirabaru,Makromol.Chem.,180,2073 (1983).

5) B.N.Achar,G.M.Fohlen,M.S.Hsu,J.A.Parker,J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed.,21,1025 (1983).

6) B.N.Achar,G.M.Fohlen,J.A.Parker,J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed.,22,1471(1984).

7) H.Itoh,K.Hanabusa,E.Masuda,H.Shirai,N.Hojo,J.Polym.Sci.,Part C:Polym.Lett., 25,413(1987).

8) A.Kurose,H.Shirai,F.Shimizu,N.Hojo,Textile Research J.,54,277(1984).

総　括

近年、社会的要請により実用難燃剤の重要性が見直されている。しかし、金属錯体を、難燃剤として使用した例は、極めて少ない。本研究は、金属錯体による高分子の難燃化を試み種々の新しい知見を得た。

第１章では、各種の金属錯体を合成し、ポリビニルアルコール(PVA)に混合分散させたフィルムを作製した。これらのフィルムの燃焼性について限界酸素指数(LOI)値により検討した。その結果、金属アンミン錯体を用いた場合、LOI値は金属の種類による影響を最も受けやすく、配位子ではキレート環を有するものが有効であることがわかった。また、中心金属は、Fe,Znが有効であった。第２章では、金属ーエチレンジアミン(en)錯体を分散したPVA,ポリ塩化ビニル(PVC),およびポリウレタンエラストマー(PUE)フィルムの燃焼性についてLOI値の測定を行なった。特にZn(II)-en錯体、Fe(III)-en錯体が良好な結果を与えた。PVA系では、Zn(II)-en錯体がLOI=41.0%,Fe(III)-en錯体でLOI=53.0% となり、硬質塩化ビニルと同程度のLOI値を示した。第３章では、第２章で、非常に良好な難燃性を示したZnとFeのエチレンジアミン錯体を分散したPVAとPVC系で処理した綿布の燃焼性について検討した。その結果、Zn(II),Fe(III)のen錯体を分散したPVA,PVC系ともに、綿布の実用難燃加工剤としての可能性が示唆された。第４章では、金属ーPVA錯体フィルムのLOI値と、熱重量測定(TG)を行なった。金属錯体部が、熱分解反応において、脱水素酸化触媒として作用し、炭化促進効果を示すことがわかった。第５章では、銅(II)-PVAフィルムの熱分解ガスの発生挙動について考察した。熱分解ガスクロマトグラムにより、Cu(II)-PVAフィルム系の熱分解では、Cu(II)錯体の酸化触媒的作用によって、分解ガスが高次酸化を受け炭酸ガスの生成を容易にすることがわかった。第６章においては、部分リン酸化PVA-Cu(II)-錯体の錯生成について検討した。その結果、Cu(II)-リン酸化PVA錯体は、pH＜5ではCu(II)イオンは、ペンダントであるリン酸基と八面体錯体を形成、pH5---8でリン酸基とPVAのOH基と両方に配位した混合配位子型錯体となり、pH＞11では、PVAの1,3-グリコール位と配位子交換してCu(II)-PVAと同じ構造の錯体に変化することが結論された。第７章では、部分リン酸化PVA-Cu(II)錯体の熱力学的パラメーターについて検討した。その結果、ΔH値は、第1、第2配位段階では正、第3、第4段階で負の値となり、第3,第4段階で配位結合が安定化されていることがわかった。ΔS値も第3,第4段階で負の値となり、分子内キレー

ト効果による錯体の安定化が明らかとなった。また、側鎖のリン酸基による立体障害、静電場効果も観察された。第８章では、Ni(II)-高リン酸化PVA錯体の難燃性について、TG,DTA(示差熱分析)を使用し検討した。この系は、難燃性にすぐれており、また綿布の実用難燃加工剤としても有効なことがわかった。第９章においては、金属フタロシアニンtetra-methylolamide誘導体からの、新しいタイプの尿素ーホルムアルデヒド縮合樹脂の合成と熱安定性について検討を行なった。Ni(II)-フタロシアニンを21.3wt-%含有した尿素樹脂は、大気中600°Cにおいて、82%という非常に高い炭化率を示し、熱重量分析からも、極めて熱安定性にすぐれたポリマーであることがわかった。